

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Школа Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом дезактивации катализатора</b>

УДК 665.753.4:665.658.2:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Коткова Елена Петровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Криницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения контроля и диагностики	Король Ирина Степановна	к.х.н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Юрьев Егор Михайлович	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП (18.04.01)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (п.1.1), <b>CDIO(п. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)</b>
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), <b>CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)</b>
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), <b>CDIO (1.2, 2.1, 4.5)</b>
P4	Разрабатывать <i>новые</i> технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <i>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды</i>	Требования ФГОС (ПК-11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.1.3) <b>CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)</b>
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК-4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), <b>CDIO (п. 2.2)</b>
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, <i>выводить на рынок новые материалы</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) <b>CDIO (п. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)</b>
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), <b>CDIO (п. 2.5)</b>
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,7,8,12), Критерий 5 АИОР (2.6), <b>CDIO (п. 2.4)</b>
P9	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14), Критерий 5 АИОР (п.2.2), <b>CDIO (п. 3.2, 3.3)</b>
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, <i>демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве</i> , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) <b>CDIO (п. 4.7, 4.8, 3.1)</b>

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов  
Направление подготовки (специальность) 18.04.01. «Химическая технология» (Химическая технология топлива и газа)  
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП  
\_\_\_\_\_ Юрьев Е.М.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

<b>магистерской диссертации</b>
---------------------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
<b>2ДМ6Б</b>	<b>Котковой Елене Петровне</b>

Тема работы:

<b>Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом дезактивации катализатора</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	<b>от 19.03.18 г. №1881/с</b>

Срок сдачи студентом выполненной работы:	<b>21.05.18 г.</b>
--	--------------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Программа математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива, данные лабораторного эксперимента гидроочистки, мониторинг промышленной установки гидроочистки дизельного топлива ООО «КИНЕФ»</p>
---	--

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Введение. Литературный обзор – Процесс гидроочистки дизельного топлива: основная технологическая схема, влияние технологических параметров на процесс, катализаторы, химизм и механизм процесса. Известные математические модели гидроочистки. Постановка задачи исследования. Объекты и методы анализа. Результаты работы и их обсуждение – расчет термодинамических параметров, протекающих реакций; нахождение кинетических закономерностей; построение математической модели реактора; проверка модели на адекватность по данным с промышленной установки; корректировка существующей программы расчета математической модели, исследование влияния технологических параметров. Заключение. Финансовый менеджмент. Социальная ответственность. Список использованных источников.</p>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Презентация</p>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>доцент ОСГН, к.т.н., Криницына Зоя Васильевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>доцент ОКД, к.х.н., Король Ирина Степановна</p>
<p>Раздел на иностранном языке</p>	<p>доцент ОИЯ, к.ф.н., Сыскина Анна Александровна</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>1.2 Назначение процесса гидроочистки дизельного топлива</p>	
<p>1.3 Сырье и продукты процесса. Материальный баланс процесса</p>	
<p>1.5 Катализаторы</p>	
<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	<p><b>15.01.18 г.</b></p>

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Кривцова Н.И.	К.т.н., доцент		15.01.18 г.

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Коткова Е.П.		15.01.18 г.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2ДМ6Б	Котковой Елене Петровне

<b>Школа</b>	<b>ИШПР</b>	<b>Направление подготовки</b>	<b>ХТТ и Г</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Стоимость ПО 28 600 руб.; Размер оклада руководителя проекта 26 300 руб.; Размер стипендии дипломника 1 900 руб.;</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Число календарных дней в году – 365; Продолжительность выполнения проекта – 24 месяца; Дополнительная заработная плата – 12 % от основной.</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Отчисления на социальные нужды во внебюджетные фонды – 27,1 %</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>Построение оценочной карты для сравнения конкурентных разработок</i>
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	<i>Планирование комплекса работ на создание проекта, построение графика выполнения работ</i>
<i>3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Расчет материальных затрат на ПО, заработную плату, дополнительные расходные материалы</i>
<i>4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности</i>

**Перечень графического материала**

<i>1. Карта сегментирования рынка 2. Причинно-следственная диаграмма Исикавы 3. Иерархическая структура работ проекта 4. Календарный план-график проведения НИОКР по теме 5. Проектная структура проекта</i>
--

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
доцент ОСГН	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2ДМ6Б	Коткова Елена Петровна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2ДМ6Б	Котковой Елене Петровне

<b>Школа</b>	<b>ИШПР</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>ОХИ</b>
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	18.04.01 «Химическая технология»

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения

**Объект исследования** – установка гидроочистки дизельного топлива  
**Методика исследования** – математическое моделирование  
**Рабочая зона** – компьютерный класс, технологическая зона  
**Область применения** – предприятия нефтепереработки, научные институты, проектные организации

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

#### 1. Производственная безопасность

1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
- действие фактора на организм человека;
- приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
- предлагаемые средства защиты;
- (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).

1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- механические опасности (источники, средства защиты);
- термические опасности (источники, средства защиты);
- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);
- пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

1.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов при разработке научного исследования (компьютерный класс) [СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03]:  
 -микроклиматические условия (температура воздуха; выделение в воздух рабочей зоны ряда химических веществ; влажность воздуха; отсутствие или недостаток естественного света; недостаточная искусственная освещенность рабочей зоны; повышенная яркость света)[СНиП 23-05-95; СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03; СанПиН 2.2.4.548-96; СанПиН 2.2.4.1294-03; ГН 2.2.5.1313-03; СанПиН 2.1.2.729-99; ГОСТ 30494-2011]  
 -электробезопасность (напряжение в электрической цепи, замыкание; статическое электричество; электромагнитные излучения; напряженность электрического поля)[ГОСТ 12.1.002–84; ГОСТ 12.4.124-83]  
 -психофизические факторы (повышенная контрастность; прямая и отраженная блескость; зрительное напряжение; монотонность трудового процесса; нервно-эмоциональные перегрузки)[ГОСТ 12.0.003-74]  
 1.2 Анализ выявленных вредных и опасных факторов при эксплуатации научного исследования (технологическая зона):  
 - выделение вредных веществ (дизельное топливо, сероводород, газ углеводородный, пыль катализаторная)[ГОСТ 12.1.007-76]  
 - механические опасности  
 - термические опасности  
 -движущиеся машины и механизмы [ГОСТ 12.4.011-89]  
 -электробезопасность[ГОСТ Р 12.1.019-2009]  
 -пожаровзрывобезопасность[ГОСТ Р 22.0.01-94]

#### 2. Экологическая безопасность:

- химическое загрязнение водотоков;



<ul style="list-style-type: none"> <li>– защита селитебной зоны</li> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>– разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</li> </ul>	<p>- отходы;</p> <p>-разработаны решения по обеспечению экологической безопасности</p>
<p><b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>– выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>	<p>- перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения: прекращение подачи сырья и свежего водородсодержащего газа; остановка циркуляционного компрессора; прекращение подачи электроэнергии; разгерметизация аппаратов, работающих под давлением; нарушения в системах канализации</p> <p>- действия в результате возникшей ЧС и меры по ликвидации ЧС: порядок действия персонала в условиях ЧС.</p>
<p><b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>- "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 31.12.2014)</p> <p>-организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p>

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	<b>23.03.2018</b>
---	-------------------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Король Ирина Степановна	к.х.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Коткова Елена Петровна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 115 страниц, 23 рисунка, 36 таблиц, 75 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: гидроочистка, математическое моделирование, дизельное топливо, сера, катализатор, дезактивация, водород.

Объектом исследования является компьютерная моделирующая система процесса гидроочистки дизельного топлива.

Цель данной работы – совершенствование существующей математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива путем внесения коррективов и учета дезактивации катализатора.

Для достижения этой цели были поставлены и успешно выполнены следующие задачи: изучены особенности построения математической модели, найдены термодинамические параметры процесса, составлена формализованная схема превращений, учтена дезактивация катализатора, проведена проверка на адекватность модели и выполнены исследования с ее использованием.

Область применения: нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность, научные и исследовательские институты.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе MicrosoftWord.

## Обозначения и сокращения

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ПАУ – полиароматические углеводороды;

УВ – углеводороды;

НУВ – насыщенные углеводороды;

ВСГ – водородсодержащий газ;

ЦВСГ – циркулирующий водородсодержащий газ;

ГФУ – газофракционирующая установка;

ДТ – дизельное топливо;

ДФ – дизельная фракция;

БТ – бензотиофен;

ДБТ – дибензотиофен;

ГО – гидроочистка;

ДМДБТ – диметилдибензотиофен;

АКМ – алюмо-кобальт-молибденовый;

АНМ – алюмо-никель-молибденовый;

СС – серосодержащие соединения;

НХК – нефтехимическая компания;

ИСР – иерархическая структура работ;

ПЭВМ - персональная электронно-вычислительная машина;

ЭМП – электромагнитные поля;

ПДК – предельно-допустимая концентрация;

ЧС – чрезвычайная ситуация;

АВР – система автоматического включения резерва.

## Оглавление

Введение.....	15
1 Современные тенденции в развитии процесса гидроочистки дизельного топлива и его роль в нефтепереработке.....	18
1.1 Процессы гидроочистки в структуре современных нефтеперерабатывающих заводов.....	18
1.2 Назначение процесса гидроочистки дизельного топлива.....	21
1.3 Сырье и продукты процесса. Материальный баланс процесса.....	22
1.4 Химия и кинетика процесса.....	24
1.4.1 Общие сведения о реакциях, протекающих в условиях процесса гидроочистки дизельной фракции.....	24
1.4.2 Реакции сераорганических соединений.....	24
1.4.3 Реакции кислородосодержащих соединений.....	28
1.4.4 Реакции азотосодержащих соединений.....	29
1.4.5 Реакции углеводородных соединений.....	32
1.5 Катализаторы.....	33
1.5.1 Свойства катализатора.....	33
1.5.2 Химический состав катализатора.....	34
1.5.3 Структурные показатели катализатора.....	37
1.5.4 Стадии приготовления и способы регенерации катализаторов.....	37
1.6 Анализ основных факторов, влияющих на эффективность процесса.....	41
1.6.1 Влияние температуры.....	41
1.6.2 Влияние давления.....	43
1.6.3 Влияние объёмной скорости подачи сырья.....	45
1.6.4 Влияние кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ).....	47
1.6.5 Влияние содержания водорода в водородсодержащем газе.....	48
1.7 Принципиальная технологическая схема процесса и ее краткое описание.....	48
1.8 Роль математического моделирования в нефтепереработке. Основные этапы разработки модели процесса гидроочистки дизельного	

топлива.....	50
2 Экспериментальная часть.....	53
2.1 Объекты и методы исследования.....	53
2.2 Компьютерная моделирующая система.....	53
2.3 Промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Киришского НПЗ Л-24-10.....	57
2.4 Математическая модель с учетом дезактивации катализатора .....	58
2.5 Проверка модели на адекватность.....	69
2.6 Исследования, проводимые с использованием математической модели.....	71
3 Выводы.....	75
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	77
4.1 Предпроектный анализ.....	77
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	77
4.1.2 Диаграмма Исикавы.....	78
4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	80
4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	81
4.2 Инициация проекта .....	81
4.2.1 Цели и результат проекта .....	82
4.2.2 Организационная структура проекта .....	83
4.2.3 Ограничения и допущения проекта.....	83
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом.....	84
4.3.1 Иерархическая структура работ проекта.....	84
4.3.2 Контрольные события проекта.....	84
4.3.3 План проекта.....	85
4.4 Бюджет научного исследования.....	88
4.5 Организационная структура проекта.....	92

4.6 Матрица ответственности.....	93
4.7 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	93
5 Производственная безопасность.....	95
5.1 Анализ вредных воздействий на рабочем месте.....	95
5.2 Анализ вредных факторов при адаптации математической модели на производстве.....	98
5.3 Экологическая безопасность.....	101
5.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.....	101
5.3.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.....	101
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	102
5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	104
Заключение.....	106
Список публикаций студента.....	107
Список использованных источников.....	108
Приложение А.....	116

## **Введение**

В настоящее время такой вид топлива, как нефть, имеет уникальное и огромное значение. Сегодня почти все сферы жизни общества напрямую связаны с нефтью. Люди активно используют её как топливо для средств передвижения, машин и различных механизмов, в химической промышленности, в энергетике. Также, использование и добыча нефти связаны с мировыми глобальными процессами: мировая экономика и политика, мировая экология, мировая интеграция и географическое разделения труда, а также выявление специализации стран на определённых отраслях производства.

Нефтяная промышленность — это крупный народнохозяйственный комплекс, который живет и развивается по своим закономерностям. Нефть — наше национальное богатство, источник могущества страны, фундамент ее экономики.

Сегодня наблюдается тенденция увеличения содержания серы в добываемых нефтях. Нефти, поступающие на НПЗ преимущественно сернистые и высокосернистые. Процесс переработки таких нефтей и доведения продуктов до заданного уровня качества многостадийный и включает в себя несколько процессов.

Объемы потребления моторных топлив растут с каждым годом. Доля автомобильного транспорта постоянно увеличивается. Важная задача нефтеперерабатывающей промышленности – обеспечивать качественными моторными топливами население страны, технику, машины и агрегаты. Для доведения дизельного топлива до заданного качества, удовлетворяющим нормам стандарта Евро-5 необходимо применять процесс гидроочистки. В связи с этим гидроочистка является необходимым процессом на современном НПЗ и выходит на передовое место среди вторичных процессов.

В последние десятилетия в связи с вовлечением в переработку все более тяжелого сырья и ужесточением экологических норм процессы

гидроочистки выдвинуты в ряд важнейших каталитических процессов. Сегодня по различным оценкам от 30 до 50 % добываемого жидкого углеводородного сырья подвергается гидрообессериванию.

**Актуальность** исследований в данной работе определяется широкой востребованностью процесса гидроочистки и поиском новых методов управления процессом с целью повышения его эффективности.

**Цель работы** – совершенствование существующей математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива путем внесения коррективов и учета дезактивации катализатора.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить существующую математическую модель, основные закономерности построения модели.
2. Усовершенствовать математическую модель путем учета дезактивации катализатора в существующей модели.
3. Проверить усовершенствованную модель на адекватность расчетов с использованием данных мониторинга работы промышленной установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-10 ООО «КИНЕФ».
4. Выполнить исследования на модели, а именно изучить влияние расхода водородсодержащего газа (ВСГ), концентрации водорода в ВСГ, температуры процесса, расхода сырья на содержание серы в дизельном топливе с использованием разработанной математической модели.

**Объектами исследования** в данной магистерской диссертации являются компьютерная моделирующая система и промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Киришского НПЗ Л-24-10.

В качестве **методов исследования** использовались программы Hupac Chem, Gaussian, GaussView.

**Научная новизна** работы состоит в дополнении существующей математической модели значимыми условиями, в частности, путем учета дезактивации катализатора, а также уточнении термодинамических



параметров для получения более точных расчетов с наименьшей погрешностью.

**Практическая ценность** заключается в создании и возможности использования инновационного программного продукта, позволяющего решать реально возникающие на производстве технологические задачи, а именно позволит предприятию ООО «Кинеф» оптимизировать режим работы установки гидроочистки с наименьшими затратами.

## 1 Современные тенденции в развитии процесса гидроочистки дизельного топлива и его роль в нефтепереработке

### 1.1 Процессы гидроочистки в структуре современных нефтеперерабатывающих заводов

Российская нефтеперерабатывающая промышленность представлена 34 ключевыми нефтеперерабатывающими заводами и 230 мини-НПЗ [1]. Совокупные мощности составляют порядка 330 млн.тонн (коэффициент загрузки 94%). Структура производства основных видов нефтепродуктов в абсолютных и относительных цифрах представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Производство нефтепродуктов по видам топлива, млн. т, %

Суммарный объем производства дизельного топлива на российских НПЗ, включая мини-НПЗ, по итогам 2015 года составил 76,1 млн. тонн против 77,2 годом ранее. Экспортировано, по данным РЖД, 27,5 млн. тонн, импортировано, в основном из Беларуси и Казахстана, 0,097 млн. тонн. На внутренний рынок отгружено 35,3 млн. тонн [2]. Потребление по регионам выше там, где выше плотность населения.

В связи с разнообразием климатических зон на российских НПЗ производят дизельное топливо с различными температурными свойствами. Условно их разделяют на три подгруппы: летнее топливо — сорта С и D, межсезонное топливо — сорта Е и F, зимнее топливо — классы 1-4.

Четвертый класс по терминологии ЕАЭС иногда обозначают как «Арктика». С ноября по март включительно российские НПЗ переводят производство дизельного топлива на зимние сорта и классы. Пять зимних месяцев — это 40% от длительности полного года. Такую же долю занимают в структуре продаж и зимние сорта дизельного топлива. Объемы распределения выпускаемого ДТ в зависимости от сортов в процентном соотношении представлены на рисунке 2 [3].

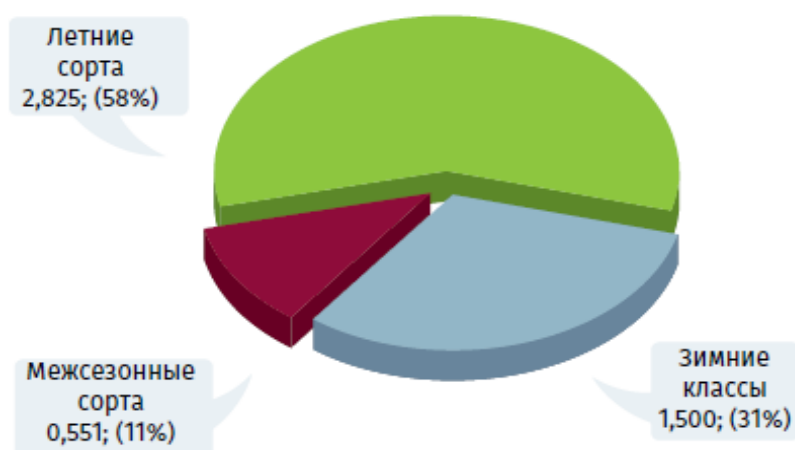


Рисунок 2 - Объемы распределения выпускаемого ДТ по климатическим свойствам в 2015 году

Гидроочистка является самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). По оценкам экспертов ИГ (Исследовательской группы) «Петромаркет» к 2020 г прогнозируется увеличение мощностей всех облагораживающих процессов в среднем в 2 раза (рис. 3), однако, структура распределения мощностей установок существенно не изменится [4] .

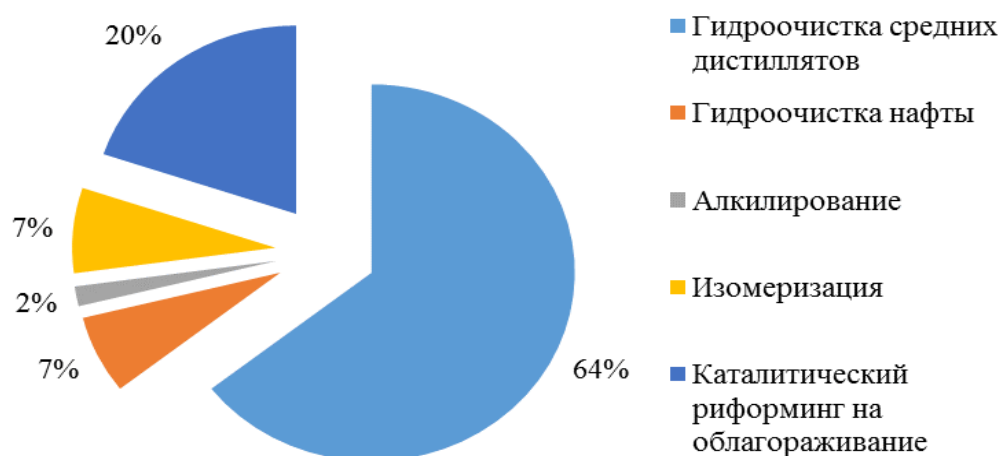


Рисунок 3 - Мощности облагораживающих процессов на НПЗ РФ к 2020 г.

Спрос на средние дистилляты постоянно растет во всем мире (рис. 4). Согласно недавней оценки международного энергетического агентства спрос на средние дистилляты (реактивное топливо, керосин, ДТ и др.) продолжит оставаться самым высоким в ближайшие годы [5]. Главной причиной такой тенденции является ускоренные темпы роста энергетики в развивающихся странах мира. Среди средних дистиллятов наибольший спрос имеет ДТ. Основными источниками его потребления являются транспорт и производство энергии.

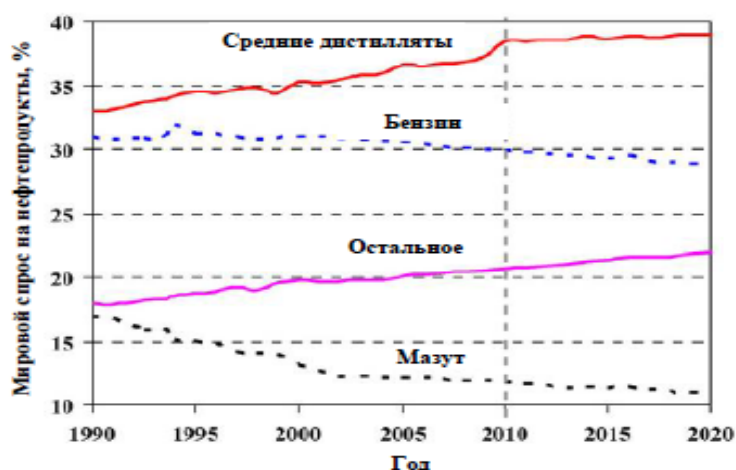


Рисунок 4 - Развитие спроса на нефтепродукты в мире за последние годы

По данным [6] всего на НПЗ России за 2016 г. Произведено 76,3 млн. т. дизельного топлива.

Внимание к гидроочистке в сфере нефтепереработки непрерывно возрастает. Это обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов [7].

## **1.2 Назначение процесса гидроочистки дизельного топлива**

Гидроочистка – процесс удаления серо-, азот-, кислородсодержащих соединений, а также гидрирования олефинов в присутствии водорода при повышенном давлении и умеренной температуре. Процесс позволяет получать высококачественное дизельное топливо, удовлетворяющее требованиям стандарта и экологических норм [8]. Процесс гидрокаталитический и требует тщательного выбора катализатора, обладающего высокой активностью и селективностью в реакциях гидрообессеривания, а также стабильностью на протяжении всего рабочего цикла.

Гидроочистка дизельных фракций проводится с целью снижения в их составе общей и меркаптановой серы, для повышения стабильности при хранении и транспортировке.

Изменения показателей качества дизельных фракций в результате процесса гидроочистки:

- Снижается содержание серы, азота, олефинов;
- Может снижаться содержание ПАУ;
- Уменьшается кислотное число;
- Уменьшается йодное число;
- Снижается содержание фактических смол ( $c \approx 40$  до 10);
- Уменьшаются плотность и коэффициент рефракции;
- Понижается  $t_3$ ;
- Несколько повышается цетановое число;

- Улучшается цвет [9].

### **1.3 Сырье и продукты процесса. Материальный баланс процесса**

Основным сырьем процесса гидроочистки дизельных фракций являются прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180 – 330 °С, 180 – 360 °С и 240 – 360 °С.

Совместно с прямогонным сырьем в гидроочистку вовлекаются дизельные фракции с установок вторичных процессов переработки нефти, их количество не должно превышать 30 % от общего количества дизельного топлива, поступившего на установку. Большее содержание вторичных фракций требует изменения аппаратного оформления реакторного блока. Вторичным сырьем установки может являться легкий газойль замедленного коксования, легкий газойль каталитического крекинга, бензин замедленного коксования и другие [10].

К сырью гидроочистки предъявляется ряд требований. В сырье, содержание влаги не должно превышать 0,02—0,03% (масс.). Повышенное содержание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим стабилизационной колонны.

Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы.

Во избежание поликонденсации непредельных и кислородных соединений, содержащихся в сырье, за счет контакта последнего с кислородом воздуха, снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных сырьевых парках в резервуарах под «подушкой» инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха может привести к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменники, компрессоры, реакторы).

На установку подается водородсодержащий газ, необходимый для протекания процессов в условиях гидроочистки. ВСГ подается в количестве 0,1 – 2 % масс по сырью. Содержание водорода в ВСГ 85-95 %.

Целевым продуктом процесса является стабильный гидрогенизат, выход его может достигать 97 %масс, но чаще на заводах выход гидроочищенного дизельного топлива достигает 90-95 % масс. В ходе реакции гидрогенолиза образуются побочные продукты: сероводород, бензин-отгон, углеводородные газы, вода, аммиак. Количество образующегося бензина-отгона не должно превышать 3 %масс, так как это побочный продукт. Превышение его выхода говорит о том, что технологические параметры подобраны не оптимальным образом и нужна корректировка [11]. В ходе реакции образуется сероводород, выход его 0,1-1,5 % масс. Казалось бы, выход сероводорода незначителен, но этого с избытком хватает для обеспечения сырьем установок производства серы. Углеводородные газы, получаемые в процессе, направляются на установку ГФУ для дальнейшего разделения. Не стоит забывать о статье расхода – потери. Потери на установке существуют всегда, основная задача их минимизировать. Причины потерь могут быть различные: утечка через неплотные фланцевые соединения, патрубки, насосы и другие составляющие установки. Статья потери на заводах составляет не более 1 %, чаще 0,5 % [12]. Материальный баланс установки гидроочистки дизельного топлива представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Материальный баланс установки

Статьи баланса	% мас.
<b>Приход:</b>	
Дизельное топливо	97 - 100
ВСГ	0,1 - 2
<b>Получено:</b>	
Гидроочищенное дизельное топливо	90 - 97
Углеводородные газы	0,1 - 1
Бензин-отгон	0,1 - 3
H <sub>2</sub> S	0,1 – 1,5
Отдув	0,1-0,3
Потери	0,1 - 1

## 1.4 Химия и кинетика процесса

### 1.4.1 Общие сведения о реакциях, протекающих в условиях процесса гидроочистки дизельной фракции

Поскольку процесс гидроочистки – это процесс удаления серо-, азот -, кислородсодержащих соединений, то основной реакцией процесса является реакция гидрогенолиза. Гидрогенолиз – это сложная реакция термодеструктивного разрушения связей C-X (X - C, N, S) с последующим насыщением двойных связей (гидрирование).

В ходе процесса гидроочистки параллельно реакциям гидрогенолиза протекают реакции насыщения непредельных углеводородов, изомеризации нафтеновых и парафиновых углеводородов, гидрирования хлорорганических соединений, гидрокрекинга и др. При высоких температурах наблюдается частичное дегидрирование нафтеновых углеводородов.

### 1.4.2 Реакции сераорганических соединений

В дизельной фракции сернистые соединения представлены различными углеводородами. В таблице 2 представлено распределение сернистых соединений во фракциях ДТ различного происхождения.

Таблица 2 - Групповой состав соединений серы в сырье гидроочистки

Наименование фракции	Содержание серы, %(масс.)						Доля тиофеновой серы, %
	Общее	H <sub>2</sub> S	RSH	RSSR	RSR	производные тиофена	
Фракция 240—350 °С	1,13	0,02	0,01	0,13	0,03	0,94	83,2
Фракция 270—365 °С	1,75	0,00	0,00	0,19	0,02	1,55	88,1
Легкий газойль каталитического крекинга	1,46	0,07	0,01	0,09	0,00	1,30	88,8
Легкий газойль коксования	1,84	0,00	0,04	0,08	0,05	1,68	91,1
Смешанное сырье гидроочистки	1,39	0,2	0,08	0,13	0,01	1,15	82,4



Из таблицы 2 видно, что основными и наиболее трудноудаляемыми соединениями являются производные тиофенового ряда, их содержание достигает 91,1 % мас. Также можно выделить сульфиды и дисульфиды. Считается, что наиболее влияющими на процесс гидроочистки, являются сульфиды, бензотиофены и дибензотиофены, так как они преобладают в исходной дизельной фракции. В прямогонном сырье – это бензо- и дибензотиофены и их производные. Во вторичных газойлях кроме этих видов соединений присутствуют фенантрентиофены [13]. Было установлено, что в ароматических сернистых соединениях фракции 220-300 °С в основном присутствуют С<sub>2</sub>-С<sub>5</sub>-замещенные бензотиофены и ДБТ, а во фракциях выше 300 °С присутствуют С<sub>5</sub>-С<sub>6</sub>-замещенные бензотиофены, ДБТ, 4-метилдибензтиофен и диметилдибензотиофены.

Скорость гидрирования сераорганических соединений существенно зависит от их строения. Она существенно замедляется при переходе от меркаптанов к диалкилсульфидам и производным тиофена. При этом внутри одного класса соединений скорость гидрирования уменьшается с ростом молекулярной массы гомолога.

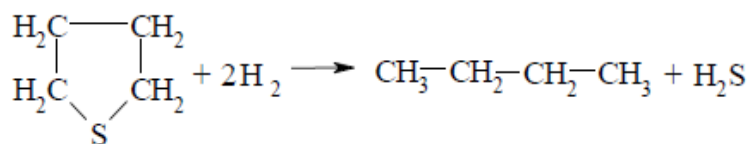
С увеличением степени конденсированности увеличивается устойчивость сераорганических соединений к гидрогенолизу. Так, рассматривая несколько групп сераорганических соединений, можно представить следующий ряд активностей (в порядке увеличения): дибензотиофены < бензотиофены < тиофены < тиофаны ≈ сульфиды < дисульфиды < меркаптаны [13].

### **Сульфиды**

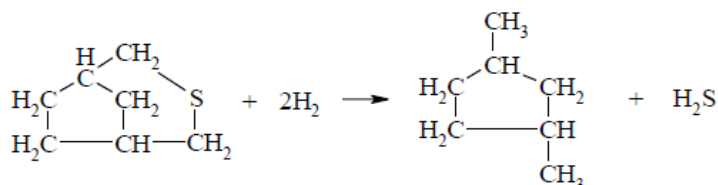
- Ациклические



- Моноциклические



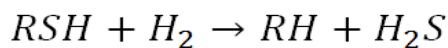
- Бициклические



### Дисульфиды

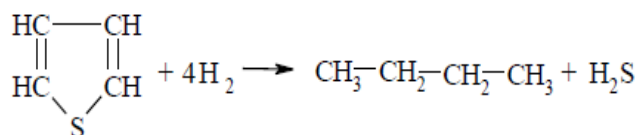


### Меркаптаны



Гидрирование тиофена, бензо- и дибензотиофена идет сначала до производных тетрагидротиофена, которые затем превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов.

### Тиофены

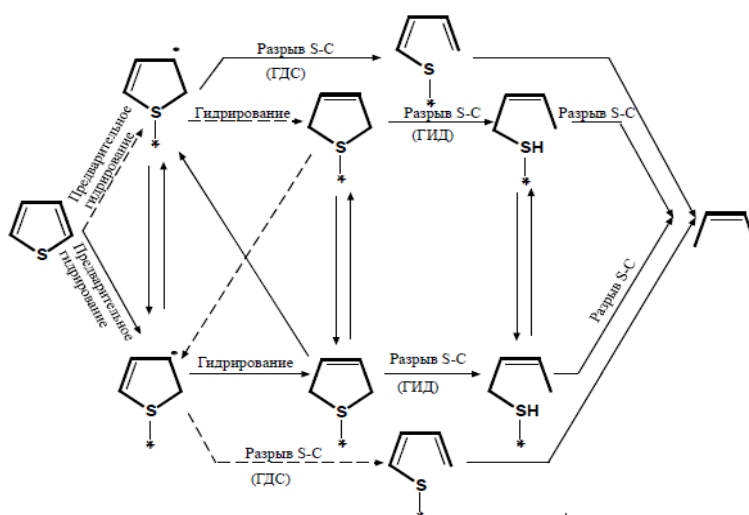


Ниже представлен подробный механизм гидрогенолиза тиофена [14]:

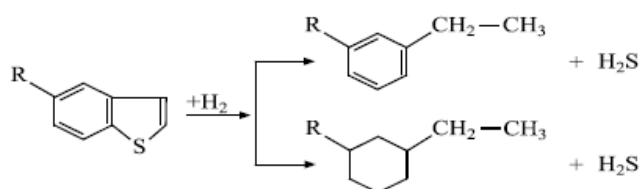
Пунктирные линии — медленные реакции;

ГИД — маршрут гидрирования;

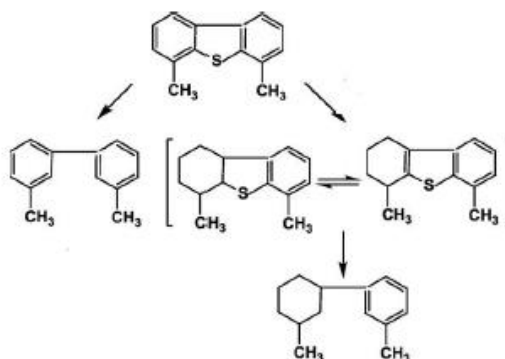
ГДС — маршрут прямой гидродесульфуризации



Бензотиофены подвергаются ГДС по двум маршрутами реакции:



Превращения дибензотиофенов протекает по двум основным маршрутам реакции: прямая ГДС (гидрогенолиз по связи C-S) и предварительное гидрирование (по одному из ароматических циклов) [15]. Для простых соединений предпочтительна схема прямой ГДС, а для структур, имеющих стерические затруднения, – с предварительным гидрированием (4,6 - диметилдибензотиофен). Схема превращений 4,6-ДМДБТ представлена ниже[16].



Как было найдено в работе [16], применение NiW систем в реакциях ГО позволяет проводить наиболее глубокую ГО, поскольку при преимущественном протекании реакций ГДС по маршруту гидрирования для

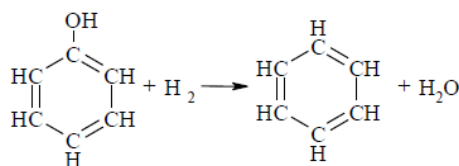
этих катализаторов, положение заместителей в дибензотиофенах слабо влияет на ее скорость.

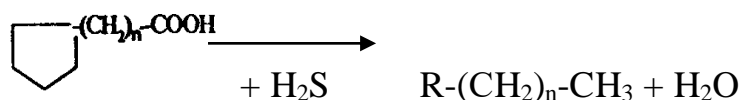
Для стадии прямой ГДС 4,6-ДМДБТ важна температура. При низкой температуре предпочтителен путь гидрирования, при высокой – прямой ГДС. Сероводород подавляет маршрут прямой ГДС для ДБТ и 4,6-ДМДБТ, при этом на маршрут гидрирования он не влияет [17]. К влиянию сероводорода на скорость реакций гидрирования NiW катализаторы менее устойчивы, чем NiMo [18]. При наличии на поверхности катализатора Бренстедовских кислотных центров возможны реакции трансалкилирования [19], а для катализаторов на основе носителей, модифицированных фосфором, возможны реакции деалкилирования. Авторы [20] полагают, что введение сильно электроотрицательных ионов в носитель увеличивает силу кислотных центров Льюиса, что положительно отражается на скорости гидрогенолиза.

#### 1.4.3 Реакции кислородосодержащих соединений

В дизельных фракциях кислородсодержащие соединения представлены в основном нафтеновыми кислотами. В небольших количествах присутствуют такие кислородсодержащие соединения как спирты, эфиры, фенолы. Гидрирование и гидрогенолиз кислородсодержащих соединений в составе ДФ не представляет трудностей, поэтому отдельное подробное рассмотрение их превращений для этого вида сырья нецелесообразно. При гидрогенизации кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:

Фенол

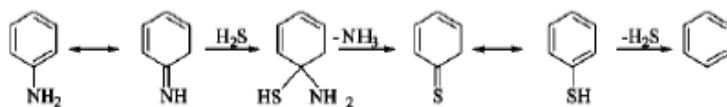




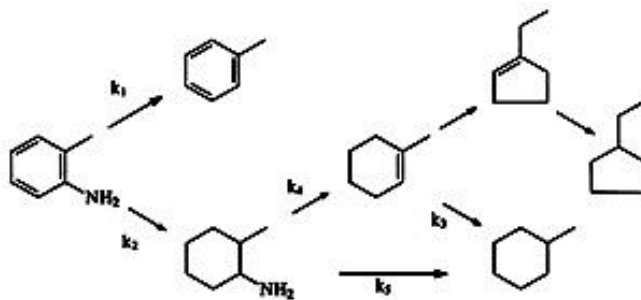
#### 1.4.4 Реакции азотосодержащих соединений

Превращения при ГО азоторганических соединений, имеющих циклическое строение, протекают стадийно. Сначала происходит гидрирование гетероциклического кольца, затем – разрыв гидрированного кольца с образованием первичных и вторичных аминов. Далее происходит замещение аминогруппы на тиольную группу и ее последующий гидрогенолиз. При этом образуются аммиак, парафиновые углеводороды и ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями.

В работе [21] показано ступенчатое превращение анилина в ГО на NiMo катализаторе, схема превращения представлена ниже. Реакция включала последовательное замещение аминогруппы на тиольную и дальнейшую ГДС полученного ароматического меркаптана.

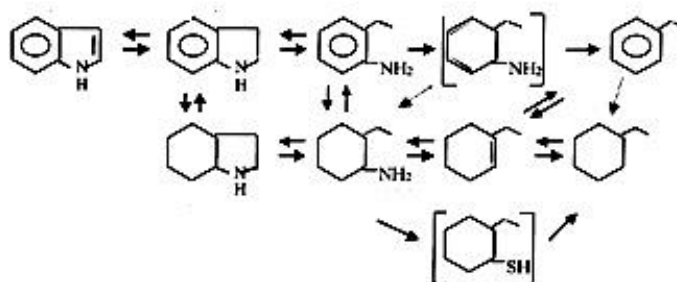


Превращения толуидина изучались на NiW катализаторах в работе [22]. Как показано авторами, механизм деазотирования включал два маршрута реакций: гидрирование ароматического кольца и прямое гидродеазотирование. Показано, что на соотношение маршрутов реакции оказывает влияние кислотность носителя, схема представлена ниже:



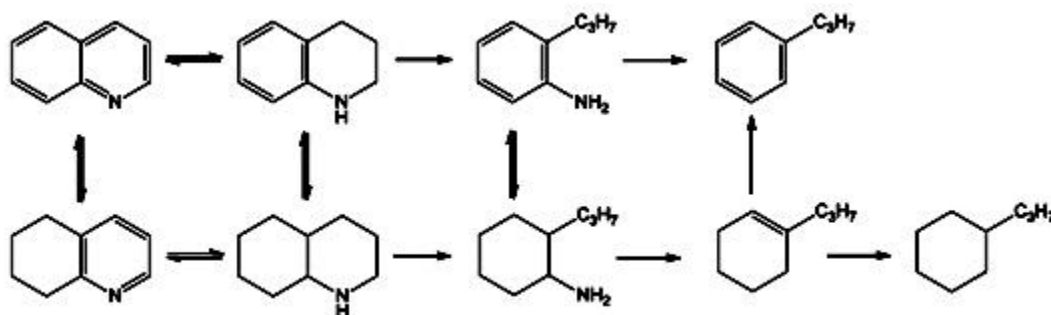
Азоторганические соединения в ДТ представлены производными индола, хинолина и карбазола. Превращения индола изучены в работе [23].

Как следует из представленной схемы превращений, существует два основных маршрута его превращения в присутствии NiMo катализатора.

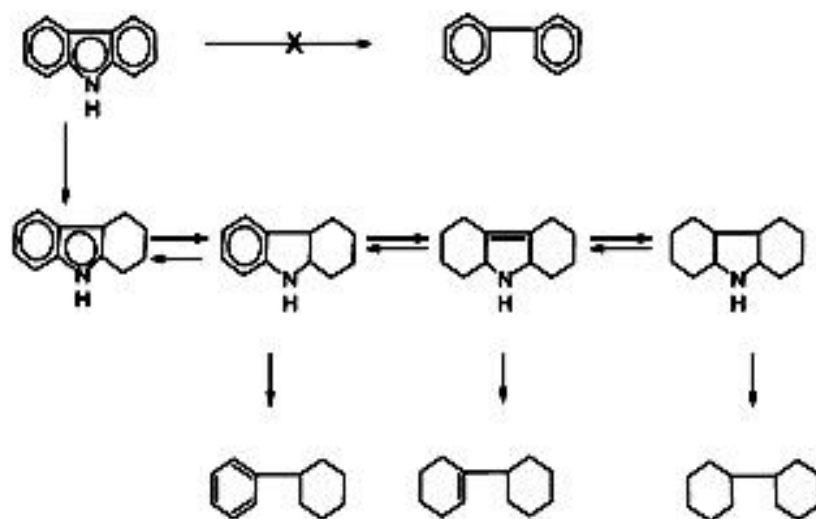


При низкой температуре и высоком парциальном давлении водорода превращение происходит по маршруту гидрирования с образованием октагидроиндола и при высокой температуре и низком давлении водорода – по маршруту гидрогенолиза с образованием орто-этиланилина, дальнейшие превращения включают замещение по механизму SN2 аминогруппы на тиольную группу и дальнейшее элиминирование сероводорода.

Превращения хинолина и его производных при ГО также протекают ступенчато. Так на начальном этапе происходит гидрирование ароматического кольца, впоследствии гидрогенолиз с образованием циклоалифатического или ароматического амина и, собственно, гидродеазотирование, схема представлена ниже:



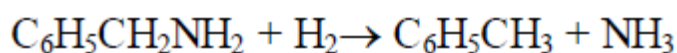
Превращения карбазола и его производных протекают только по маршруту гидрирования [24] и последующего замещения аминогруппы на тиольную группу и ее элиминирование, схема представлена ниже:



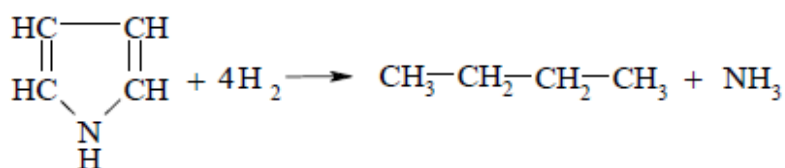
Азоторганические соединения по сравнению с соединениями серы в условиях ГО более устойчивы, они распадаются при более высоких температурах и давлениях. Нейтральные азотистые соединения устойчивее основных. Производные карбазола еще более устойчивы. Устойчивость соединений азота снижается с возрастанием их молекулярной массы.

В меньших количествах во фракции ДТ азот представлен в виде гетероциклов, таких как производные пиррола и пиридина [25].

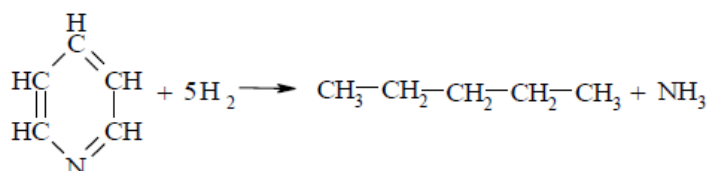
**Амины** гидрируются легче всего:



### Пиррол



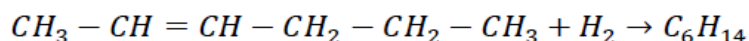
### Пиридин



### 1.4.5 Реакции углеводородных соединений

В ходе процесса гидроочистки параллельно с реакциями соединений серы, азота и кислорода протекают различные реакции с углеводородами, такие как:

#### Насыщение непредельных углеводородов



Реакции насыщения ароматических и олефиновых углеводородов представляют наибольший интерес из всех сопутствующих реакций процесса гидрообессеривания.

При относительно низком парциальном давлении водорода и температуре 350 – 500 С осуществляется практически полное насыщение непредельных углеводородов

#### Гидрокрекинг

Интенсивность реакции увеличивается при повышении температуры и давления.

#### Изомеризация нафтеных и парафиновых углеводородов

Происходит при любых условиях гидрирования соединений серы

#### Гидрирование ароматических углеводородов

Ароматическими углеводородами дизельных фракций являются би- и полициклические ароматические углеводороды как линейного, так и ангулярного строения [26]. Для всех них типично стадийное протекание реакций гидрирования. Так, гидрирование нафталина и его производных протекает в две стадии. На первой стадии происходит образование тетралина, затем в зависимости от соотношения бренстедовских и льюисовских кислотных центров на катализаторе, может происходить дальнейшее гидрирование до декалина, гидрогенолиз по нафтеновому кольцу с образованием моноциклических производных, либо газообразных продуктов крекинга [27].



## **1.5 Катализаторы**

### **1.5.1 Свойства катализатора**

Гидроочистка – это каталитический процесс, химические превращения в процессе происходят в присутствии катализатора. Требования, предъявляемые к качеству дизельного топлива постоянно ужесточаются, поэтому большое внимание уделяется тщательному подбору и поиску наиболее эффективных катализаторов [28].

К катализатору предъявляется ряд требований, катализатор должен обладать определенным набором характеристик, представленных ниже [10].

**Активность** – важнейшая характеристика катализатора, выражающая его способность ускорять химическую реакцию. Количественно активность определяют как разницу между скоростью реакции в данных условиях и скоростью той же реакции без катализатора. Чем выше активность катализатора, тем большая скорость химической реакции достигается. Значение активности используют для сравнительной оценки катализаторов при их подборе, а также для характеристики качества катализатора. В зависимости от вида катализа активность обычно выражают через скорость реакции, отнесенную к единице концентрации, объема или массы катализатора. Активность можно выражать так же снижением энергии активации при участии катализатора или отношением константы скорости данной реакции в присутствии катализатора к константе скорости этой же реакции без него.

**Селективность или избирательность** - его одно наиболее важное свойство катализатора, выражающее способность катализатора избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных.

**Механическая прочность** характеризует износостойкость и прочность катализатора в течение всего рабочего цикла.

**Период регенерации и срок службы** образом зависят от способа загрузки катализатора, его типа, условий проведения процесса, чистоты исходного сырья.

**Стоимость** – экономический показатель, катализатор должен обладать заданными свойствами при наименьших затратах.

Главнейшими свойствами, которыми должен обладать катализатор гидроочистки, является высокая активность к реакциям разрыва связи C-S, связи C-N, C-O и к реакциям насыщения непредельных углеводородов.

### **1.5.2 Химический состав катализатора**

Свойства катализатора напрямую зависят от его состава. Современные катализаторы гидроочистки – это сложные композиции, составляющие из себя гранулы носителя, на поверхность которого нанесены активные металлы, промотируемые добавками [29].

Катализатор обладает несколькими функциями: носитель выполняет кислотную функцию, активен в реакциях крекинга и изомеризации, металлы обладают гидрирующими-дегидрирующими свойствами, но они не устойчивы по отношению к каталитическим ядам. Носитель также принимает участие в процессе формирования активных фаз, играет роль структурного промотора, который создает определенную пористость структуры, необходимую для переработки сырья.

В промышленности гидроочистку дизельных топлив проводят преимущественно на алюмо-кобальт-молибденовом (Al-Co-Mo, АКМ) или алюмо-никель-молибденовом (Al-Ni-Mo, АНМ) катализаторах [30].

Данные катализаторы характеризуются высокой эффективностью, стойкостью к воздействию каталитических ядов, что обеспечивает длительный срок службы.

АКМ катализатор состоит из нескольких компонентов: оксида кобальта (CoO) и триоксида молибдена (MoO<sub>3</sub>), нанесенные на носитель –

оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Данный катализатор обладает высокой активностью в реакциях насыщения непредельных углеводородов, разрыва связей [31].

Отечественными Al-Co-Mo-катализаторами являются катализаторы марки серий АКМ, ГК, ГО; зарубежными – KF, S и т.д.

Активными компонентами АНМ катализатора являются оксид никеля и триоксид молибдена, в качестве носителя используется тот же оксид алюминия. По отдельности эти составляющие составляют меньшей эффект, чем вместе. Алюмо-никель-молибденовые катализаторы более активны в отношении азотистых соединений, нежели алюмо-кобальт-молибденовые катализаторы, однако, они менее стабильны [32].

Такой катализатор рекомендован для очистки сырья с высоким содержанием ароматических соединений. Отечественными катализаторами данного типа, являются катализаторы с маркировками серии ГП, НК, АНМ, НКЮ, ГКД, ТК.

Используются также катализаторы смешанного состава – алюмо-никель-кобальт-молибденовые катализаторы. При введении никеля в Al-Co-Mo-катализаторы возрастает активность в реакции гидрогенолиза полициклических соединений, а также соединений, содержащих азот.

В небольшом количестве выпускается алюмо-никель-вольфрамовый катализатор, используется в тех случаях, где необходимо провести глубокое гидрирование ароматических и азотосодержащих соединений [33].

В последнее время большую популярность в применении получили цеолитсодержащие катализаторы. Цеолитсодержащие алюмо-никель-молибденовые композиции лежат в основе катализаторов ГК-35, ГКД-202, ГКД-205 и ГКД-202П [34]. В таблице 3 приведены физико-химические показатели катализаторов содержащих цеолит и других промышленных каталитических систем.

Таблица 3 - Физико-химические показатели обычных и цеолитсодержащих катализаторов

Показатели	Катализатор							
	АКМ	АНМС	ГО-117	ГК-35	ГКД-202	ГКД-205	ГК-202	ГКД-300
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	670	670	830	800	720	750	620	630
Диаметр гранул, мм	4-5	4-5	4-5	3,5-5	1,6-3,5	1,7-3,5	1,5-3,5	2-3,7
Индекс прочности, Н/мм	11	11	12	18	22	23	25	24
Содержание, %(масс.)								
NiO	-	4,5	9	8	4	4,5	-	3
CoO	4,5	-	-	-	0,5	-	3,0	-
MoO <sub>3</sub>	12,5	12,5	19	17	12,5	12,5	8,5	9,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	200	200	190	247	236	240	235	215
Межрегенерационный период эксплуатации, мес	12	11	11	21	24	36	36	36

Цеолиты характеризуются повышенной прочностью зерна катализатора, что снижает перепад давления в слое катализатора.

В таблице 4 представлены составы различных катализаторов и степень обессеривания, достигаемая с их применением [35].

Таблица 4 - Состав и степень обессеривания различных катализаторов

Показатели	Катализатор								
Состав, % (масс.)	ГКД-202	ГО-70Н	ГП-497	ГКД-700	НК-220	Зарубежный	АКМ	ГКД-300	ГКД-205
NiO			4	3,2	4	4,5		3,4	4,2
CoO	3,5	4,5					3,9		
MoO <sub>3</sub>	9	13	12	10	12	12	11,7	9	12,5
MoO <sub>3</sub> :NiO			3	3,13	3	2,67		2,57	2,98
MoO <sub>3</sub> : CoO	2,57	2,89					3		
Степень обессеривания сырья при T=330 <sup>0</sup> C	89	85	86	84,5	85	88	82	90	88

Помимо основных компонентов в катализатор в небольших количествах добавляются промотирующие добавки с целью повышения их активности. Данные добавки повышают активность катализатора, в то время как сами не являются каталитически активными, условно их можно назвать катализаторами для катализатора. В качестве промоторов используются оксид фосфора (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), оксид кремния (SiO<sub>2</sub>), оксид бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и их кислоты.

### **1.5.3 Структурные показатели катализатора**

К структурным показателям катализатора относят удельную поверхность, эффективный радиус пор и усредненный диаметр зерна катализатора [36]. Следовательно, все структурные характеристики описывают форму частицы катализатора.

Катализаторы имеет различные формы. Для процесса гидроочистки подходящими являются катализаторы в форме гранул неправильной цилиндрической формы, размером 4 – 4,5 мм. Гранулы обладают хорошим гидравлическим сопротивлением, обеспечивающим нормальную эксплуатацию катализатора при плотной загрузке в реакторе.

Насыпная плотность свежего катализатора в уплотненном слое равна 640– 740 кг/м<sup>3</sup>.

### **1.5.4 Стадии приготовления и способы регенерации катализаторов**

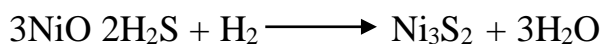
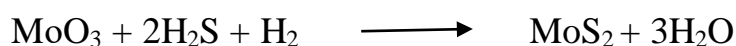
Основными этапами синтеза катализаторов гидроочистки являются следующие: приготовление носителя и пропиточного раствора, пропитка носителя, сушка, возможное прокаливание и сульфидирование [37].

Наибольший интерес представляет собой процесс сульфидирования катализатора, так как именно на этом этапе происходит его активация.

Сульфидные катализаторы способны одновременно ускорять реакции гидродесульфидирования и гидродеазотирования сернистых и азотистых соединений, гидрирования олефинов и ароматики [7]. Наряду с этим сульфидная форма катализаторов наиболее устойчива к действию каталитических ядов.

Катализаторы в сульфидной форме являются пирофорными и их хранение, загрузка связаны с опасностью самовозгорания, именно по этой причине катализаторы с активными металлами поставляются в окисленной

форме. Свежий катализатор находится в неактивной оксидной форме, перевод оксидов гидрирующих металлов в сульфиды проводится непосредственно в реакторах промышленных установок. Цель операции сульфидирования заключается в повышении активности, селективности и стабильности катализаторов формированием активных центров. При сульфидировании протекают реакции, представленные ниже:



Сульфидирование производится различными способами. Одним из способов является осернение катализатора с помощью различных осерняющих агентов, таких как элементарная сера; сульфиды и дисульфиды; сероводород; неочищенный от сероводорода циркулирующий водородсодержащий газ; прямогонные средние дистилляты [32].

Осернение газом, содержащим сероводород, протекает до тех пор, пока в системе не установится равновесие, поскольку концентрация сероводорода в газе невысокая, осернение таким способом является неглубоким. Данный метод заключается в отказе от очистки ЦВСГ от сероводорода для того чтобы иметь достаточное его количество на входе в реактор. Однако избыточное содержание сероводорода тормозит реакции гидрогенолиза сернистых соединений исходного сырья. Таким образом, для использования данного метода необходимо подбирать концентрацию сероводорода в ЦВСГ на входе в реактор, необходимой для поддержания катализатора в сульфидной форме (обычно 0,1 % об.)

Наиболее эффективно сульфидирование протекает при применении дисульфидов.

На рисунке 5 показаны данные испытаний алюмо-кобальт-молибденового-катализатора, осернение которого проводилось с применением различных осерняющих агентов [38].

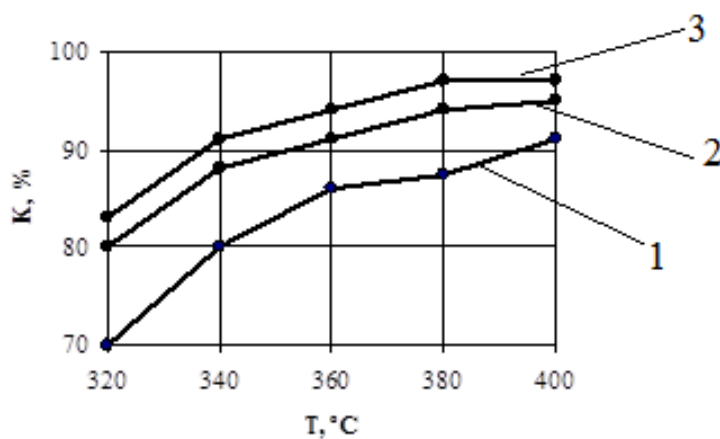


Рисунок 5 - Зависимость конверсии дизельной фракции, с содержанием серы 1.2 % (масс.) от температуры процесса на алюмо-кобальт-молибденовом-катализаторе:

- 1- неосерненный катализатор;
- 2 - катализатор осернен элементарной серой;
- 3 - катализатор осернен дисульфидами.

Как видно на рисунке 5, наибольшую активность проявляет катализатор, который был осернен дисульфидами.

При применении дисульфидов в качестве осерняющего агента для катализатора, мы избегаем большого перепада температуры по высоте слоя.

Дисульфиды, в качестве осерняющего агента, могут быть представлены индивидуальными соединениями, их техническими смесями, либо нефтяными и конденсатными фракциями, в составе которых преобладают дисульфиды.

В процессе эксплуатации происходит частичное рассернение катализатора под воздействием водородсодержащего газа. Поскольку внешние слои катализатора работают в условиях дефицита сероводорода, они способны восстанавливать гидрирующие компоненты до металлической формы и полной потери активности (восстановление происходит при более низкой температуре, чем гидрогенолиз). В результате на верхней поверхности катализаторного слоя образуются плотные корки коксовых отложений [34].

В большинстве случаев продукты коксообразования удаляют выжиганием (регенерацией) при температуре 550 °С, после чего катализатор используют вновь [38].

Выжигание можно производить как в неподвижном слое, а также и в кипящем слое. Содержание кокса на катализаторе при выходе из реактора должно составлять 15 – 18 %, а после регенерации 0,2 – 0,3 %.

В процессе эксплуатации активность катализатора снижается. К падению активности приводит:

- повышение температуры, в результате снижается выход продукта, увеличивается коксо- и газообразование;
- изменение состава катализатора. При температуре 760 °С активный оксид никеля на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, происходит спекание катализатора, снижение его активной поверхности;
- потеря активного компонента (при температуре около 600 °С оксид молибдена испаряется);
- недостаточная скорость десорбции продуктов с поверхности катализатора при снижении парциального давления водорода

Поэтому периодически необходимо проводить регенерацию катализатора, обычно 1 раз в 1,5 – 2 года [39]. В результате регенерации выжигается кокс и сера, отложившаяся на поверхности катализатора, и его активность восстанавливается.

Катализатор можно восстанавливать несколько раз, после чего катализатор «стареет» за счет адсорбции на его поверхности металлоорганических и других веществ, блокирующих активные центры, каталитическая активность не подлежит восстановлению, катализатор меняют на новый.

Регенерацию катализатора осуществляют окислительным выжигом кокса при температуре до 550 °С. Выбор способа регенерации (газо-воздушная или паро-воздушная) зависит от состава катализатора [40].



Катализаторы, в состав которых входят цеолиты, нельзя подвергать паровоздушной регенерации, так как она приводит к их аморфизации и разрушению.

Увеличение срока службы катализатора в промышленности достигается постоянным повышением температуры процесса по мере снижения активности катализатора [41].

В промышленности для защиты слоя катализатора используются фарфоровые шары различных диаметров. В последнее время все чаще вместо фарфоровых шариков используют форконттакт ФОР-1. Он представлен полыми фарфоровыми цилиндрами размерами 155 мм, его использование позволяет уменьшить отложение механических примесей на внешней поверхности катализатора, улучшает распределение потока сырья по объему аппарата, а также снижает перепад давления на 20-25 %. Замена фарфоровых шариков на форконттакт обеспечивает стабильность работы катализатора и увеличивает межрегенерационный период его эксплуатации [42].

Нужно стремиться увеличивать межрегенерационный срок службы катализатора путем правильно подобранных технологических параметров.

## **1.6 Анализ основных факторов, влияющих на эффективность процесса**

### **1.6.1 Влияние температуры**

Правильно подобранный интервал рабочих температур обеспечивает как требуемое качество получаемого дизельного топлива, так и длительность безрегенерационного цикла и общего срока службы катализатора. Для всех видов сырья сохраняется закономерность: степень обессеривания возрастает с повышением температуры при той же активности катализатора. Степень обессеривания оценивается отношением (в %) количества удаленной серы к

исходной. Рост степени обессеривания пропорционален повышению температуры до определенных пределов.

Оптимальная температура гидроочистки дизельного топлива зависит от качества и состава сырья, от других условий ведения процесса, активности используемого катализатора и находится в пределах 350 – 400 °С.

Нижний предел температуры очистки определяется в этом случае возможностью конденсации тяжелых фракций сырья и появлением жидкой фазы, что резко замедляет гидрирование [10]. Температура влияет не только на скорость реакции, протекающей на поверхности катализатора, но и на скорости диффузии, особенно в гетерофазных системах. Вследствие увеличений летучести углеводородов с повышением температуры уменьшается количество жидкой фазы, что ведет к увеличению скорости диффузии. Поэтому слишком занижать температуру также не следует, при этом могут создаваться условия, способствующие значительному образованию жидкой фазы.

Температуру выше 400 °С использовать нецелесообразно, так как при повышении температуры увеличивается скорость реакций разложения и насыщения непредельных углеводородов по сравнению со скоростью реакции гидрирования сернистых соединений. В этой связи уменьшается избирательность действия катализатора по отношению к сере и рост степени обессеривания замедляется, возрастает выход газа, легких продуктов, так как идентифицируются реакции гидрокрекинга, также возрастает выход кокса. Выход целевого продукта при этом снижается, что не желательно.

Температуру необходимо поддерживать возможно низкой, насколько это совместимо с требуемым качеством продукта, чтобы свести до минимума скорость дезактивации катализатора [10].

На рисунке 6 изображена зависимость глубины гидрирования от температуры. Видно, что по мере увеличения температуры при постоянстве остальных параметров процесса, степень гидрирования сернистых соединений и непредельных углеводородов возрастает, достигая

максимальной величины, при температуре 420°C. При дальнейшем повышении температуры глубина гидрирования сернистых соединений снижается незначительно, а непредельных углеводородов – довольно резко [10].

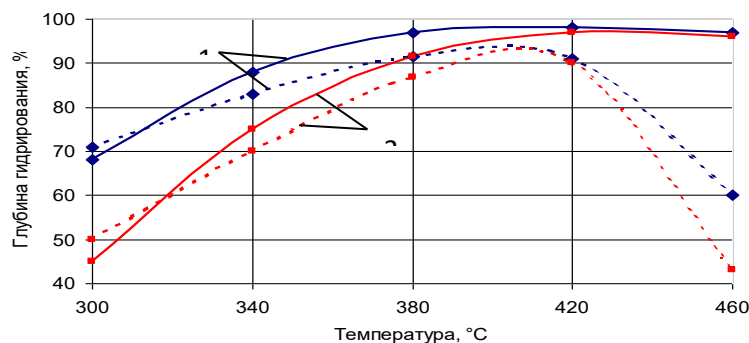


Рисунок 6 - Зависимость глубины гидрирования от температуры. Пунктирные линии – непредельные углеводороды; сплошные линии – сернистые соединения.

### 1.6.2 Влияние давления

На эффективность процесса гидроочистки в большей мере влияет не общее давление в системе, а парциальное давление водорода

Повышение давления при неизменных прочих параметрах процесса вызывает изменение степени превращения в результате увеличения парциального давления водорода и содержания жидкого компонента в системах. Первый фактор способствует увеличению степени превращения, второй замедляет протекание реакции. При возрастании общего давления в системе растет парциальное давление водорода, способствующее увеличению глубины гидроочистки [11].

Поскольку водород является одним из основных химических реагентов, то повышение его парциального давления ускоряет реакции гидрирования и способствует уменьшению возможности отложения кокса на катализаторе. Парциальное давление также зависит от общего давления в системе, от соотношения количества сырья и ВСГ на входе в реактор, от концентрации водорода в водородсодержащем газе.

Хотя все положительные результаты достигаются за счет увеличенного расхода водорода, целесообразно поддерживать и общее давление, и содержание водорода в циркуляционном газе на максимально возможном уровне, насколько это допускается ресурсами свежего водородсодержащего газа и экономическими соображениями.

Заметное влияние парциального давления водорода на глубину гидроочистки в присутствии АКМ катализатора наблюдается в интервале значений от 1,0 до 3,5 МПа (рисунок 7). Выше 3,5 МПа влияние давления на качество гидроочистки незначительно. Повышение общего давления в системе способствует увеличению глубины обессеривания, увеличению межрегенерационного цикла катализатора, но в определенных пределах рост глубины обессеривания от повышения давления незначителен.

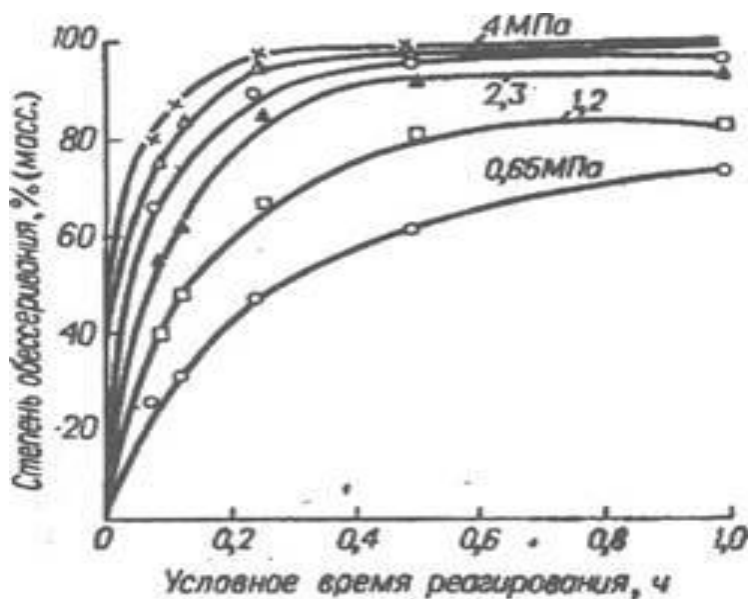


Рисунок 7 - Зависимость степени обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья и парциального давления водорода

Увеличение давления до уровня, превышающего давление начала конденсации, при неизменной температуре реакции способствует образованию жидкой фазы [12]. Наличие жидкой фазы влияет на скорость диффузии. Скорость диффузии водорода через жидкие углеводороды мала, активные центры катализатора в заполненных жидкостью порах практически не участвуют в реакции. Суммарная скорость превращения гетерофазной системы определяется наличием водорода на поверхности

катализатора. Следовательно, в реакторе должны быть созданы условия, ведущие к уменьшению толщины жидкостной пленки.

Из всего вышеизложенного, следует отметить, что процесс гидроочистки раньше проводился при общем давлении системы 2-3 МПа. В настоящее время наблюдается тенденция увеличения общего давления системы до 7 МПа. Это связано с тем, что в исходной дизельной фракции содержится все большее количество серы и с ужесточением требований экологических норм. Для получения ДТ, удовлетворяющее требованиям стандарта, требуется совершенствовать технологии и корректировать условия проведения процесса.

Низкосернистые и достаточно высокоцетановые топлива можно получить при гидроочистке смеси дистиллятов прямой перегонки и вторичного происхождения при парциальном давлении водорода 3 – 3,5 МПа, т.е. облагораживание таких смесей можно проводить на промышленных установках гидроочистки, рассчитанных на общее давление 5 МПа [43].

### **1.6.3 Влияние объёмной скорости подачи сырья**

Объёмная скорость — это отношение объема жидкого сырья, подаваемого в реактор в течение 1 ч к объему катализатора. Для всех видов сырья степень обессеривания возрастает с понижением объёмной скорости сырья [41]. Однако вместе с тем снижается и количество пропускаемого через реактор сырья, следовательно, и производительность установки.

Объёмная скорость подачи дизельного топлива в зависимости от его качества, требуемой глубины очистки и условий процесса может изменяться в очень широких пределах – от 0,5 до 10 ч<sup>-1</sup>. Для тяжёлого сырья и сырья вторичного происхождения объёмная скорость наименьшая.

Увеличение объёмной скорости жидкого сырья или уменьшение продолжительности контакта при парофазном процессе ведет к снижению

интенсивности всех каталитических и термических реакций. Однако при этом уменьшается расход водорода и образование кокса на катализаторе. Если процесс осуществляется в жидкой фазе, повышение объемной скорости способствует улучшению очистки за счет эффективной скорости диффузии водорода.

Оптимальная объемная скорость для каждого конкретного вида сырья определяется опытным путем, при этом необходимо учитывать и другие факторы: тип и состояние катализатора, температуру, парциальное давление водорода, которые также влияют на степень обессеривания.

О влиянии объёмной скорости подачи сырья на процесс гидроочистки смеси дистиллятов прямой перегонки и каталитического крекинга можно судить по данным рисунков 8 и 9 [43].

Как видно из рисунков 8 и 9, изменение степени гидрирования непредельных углеводородов в интервале объёмных скоростей подачи сырья от 1,0 до 15,0 ч<sup>-1</sup> при общем давлении 4 МПа и подаче газа, содержащего 65 % (об.) водорода, 500м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья происходит по сравнению с гидрированием сернистых соединений более плавно. При температуре около 300 °С скорости гидрирования непредельных углеводородов и сернистых соединений примерно одинаковы, при более высоких температурах скорость гидрирования сернистых соединений выше.

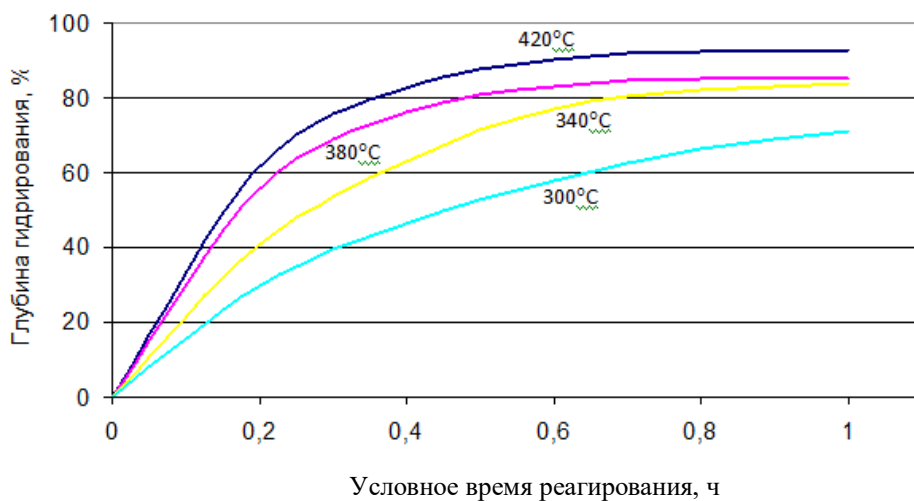


Рисунок 8 - Влияние объёмной скорости подачи сырья на глубину гидрирования непредельных УВ

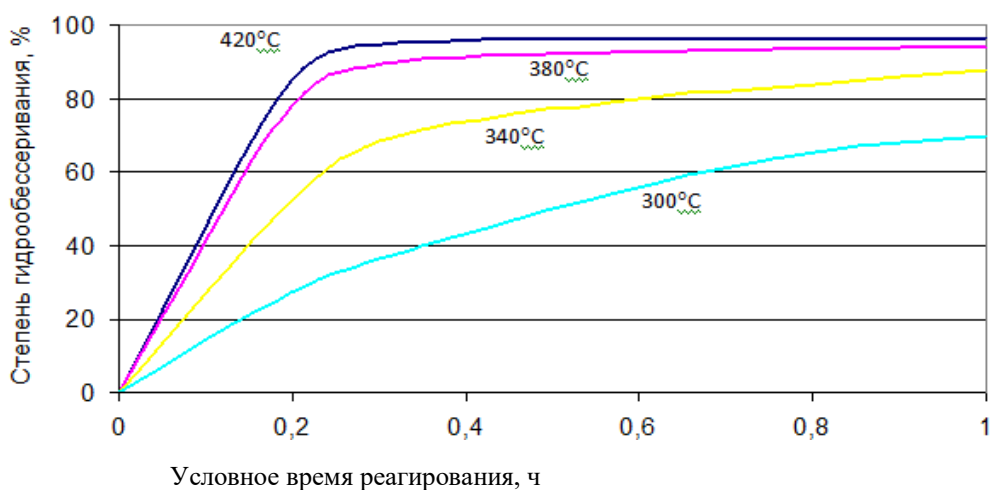


Рисунок 9 - Влияние объёмной скорости подачи сырья на глубину обессеривания

#### 1.6.4 Влияние кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ)

Процесс гидроочистки дизельной фракции происходит в присутствии ВСГ. Кратность циркуляции выражается соотношением количества подаваемого циркулирующего ВСГ в  $\text{нм}^3$  к количеству сырья в  $\text{м}^3$ . Относительное количество подаваемого водорода выражается молярным соотношением водорода и сырья на входе в реактор. При молярном соотношении выше 5:1 глубина гидроочистки возрастает незначительно, что объясняется уменьшением времени контакта паров сырья и катализатора за счет больших объемов сырья, проходящих через реактор [10].

Уменьшение молярного соотношения водород:сырье ниже 5:1 может привести к ухудшению степени гидроочистки сырья.

При гидроочистке ДФ требуемая глубина гидроочистки достигается при кратности циркуляции ВСГ 500-800  $\text{нм}^3/\text{м}^3$  сырья при концентрации водорода не менее 75 % объема.

Подпитка системы гидроочистки водородом осуществляется подачей свежего ВСГ.

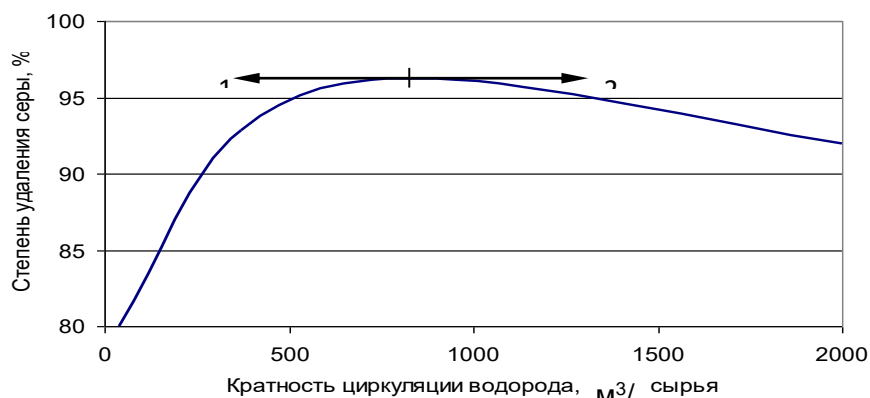


Рисунок 10 - Влияние кратности циркуляции водорода на полноту обессеривания:

1 – жидкофазный процесс; 2 – газофазный процесс

### 1.6.5 Влияние содержания водорода в водородсодержащем газе

Необходимая кратность циркуляции определяется концентрацией водорода в газе, составляющей в промышленных условиях от 60 до 90% (об.). Чем выше концентрация водорода в газе, тем ниже может быть кратность циркуляции [10].

Повышение процентного содержания водорода в водородсодержащем газе способствует увеличению глубины гидроочистки, а также увеличивает срок службы катализатора и уменьшает образование отложений кокса на катализаторе. Нужно отметить, что повышение процентного содержания водорода в ВСГ благоприятно сказывается на процессе, но в то же время растут эксплуатационные затраты установки, так как водород – достаточно дорогой реагент.

## 1.7 Принципиальная технологическая схема процесса и ее краткое описание

Установка гидроочистки дизельного топлива состоит из следующих блоков: реакторный блок, сепараторный блок, блок стабилизации, блок очистки ВСГ. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рисунке 11.





циркулирующим водородсодержащим газом перед компрессором. Если в результате реакции содержание водорода в циркулирующем газе резко снижается, часть этого газа отдувается после абсорбера 18.

В жидком гидрогенизате после сепаратора 5 содержатся растворенные водород, метан, этан, пропан и бутан. Для их выделения гидрогенизат направляется в сепаратор низкого давления 6, где выделяется часть растворенного газа. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат из сепаратора 6 поступает через теплообменник 7 в колонну стабилизации 8.

С верха колонны пары бензина и газ попадают в конденсатор-холодильник 10, откуда сконденсированный бензин и газ направляются в сепаратор 11 на разделение. Газ из сепараторов 6 и 11 поступает в абсорбер 19 для отмывки от сероводорода раствором моноэтаноламина, после чего отводится с установки. Бензин из сепаратора 11 насосом 9 подается на отмывку от сероводорода раствором щелочи или отдувку углеводородным газом, после чего выводится с установки. Стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо охлаждается в теплообменнике 7 и в холодильнике, после чего выводится с установки в товарный парк.

## **1.8 Роль математического моделирования в нефтепереработке. Основные этапы разработки модели процесса гидроочистки дизельного топлива**

Развитие нефтеперерабатывающей отрасли приводит к поиску новых высокоэффективных методов управления химико-технологическими системами [44]. Одной из основных задач, решаемых на предприятиях нефтепереработки на сегодняшний день, является повышение производительности установок и качества выпускаемой продукции.

Эта задача успешно может быть решена с использованием метода математического моделирования, который позволяет изучать свойства объектов на математических моделях, осуществлять компьютерное

прогнозирование оптимальных схем и режимов эксплуатации промышленных установок, разрабатывать автоматизированные системы управления технологическими процессами.

Математическое моделирование является методом научного исследования отдельных свойств химико-технологических систем с помощью математической модели, представляющей собой приближенное описание поведения объекта, выраженное с помощью математической символики [45].

Математическое моделирование процессов, для которых характерен сложный состав реагирующей смеси, большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений сопряжено со значительными трудностями, связанными с многокомпонентностью и не изученностью детального механизма [46].

Необходимость создания математической модели процесса гидроочистки ДТ обуславливается тем, что существующие модели отдельных аппаратов процесса гидроочистки малоэффективны в силу ограничений их применения и возможностей, а также на их основе невозможно создать целостную модель процесса в целом [47].

**Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива** представляет собой сложную задачу. Связано это с тем, что в процессе одновременно протекает большое количество реакций и взаимных превращений, механизм которых детально не изучен, а также состав реагирующей смеси представляет собой многокомпонентную систему [48].

Математическое моделирование процесса можно условно подразделить на четыре этапа.

Первый этап представляет собой физическое описание объекта моделирования. Этот этап требует детального изучения сущности изменений, происходящих в процессе, выявление закономерностей и

факторов, оказывающих влияние на процесс. В итоге этап завершается составлением математического описания объекта моделирования.

На втором этапе необходимо выбрать метод решения системы уравнений математического описания, разработать алгоритм и его реализовать в виде моделирующей программы на ЭВМ.

На третьем этапе устанавливается адекватность разработанной модели путем сравнения экспериментальных данных с теоретическими полученными результатами исследования.

Четвертый этап включает в себя анализ расчетов, полученных с помощью разработанной математической модели, а также её модернизацию. Математическая модель процесса гидроочистки была создана, далее подробно рассмотрены этапы ее создания.

На первом этапе был формализован механизм протекания химических реакций в процессе гидроочистки. Как было сказано ранее, главной целью процесса гидроочистки ДТ является удаление серосодержащих соединений, поэтому модель включает в себя кинетику реакций с акцентом на серосодержащие соединения. Так как число индивидуальных компонентов, участвующих в процессе, слишком высоко, были выделены основные и наиболее влияющие на процесс гидроочистки реакции [49] гидрирования сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов, так как данные сернистые компоненты преобладают в исходной дизельной фракции. Исходные данные для разработки математической модели были получены из лабораторного эксперимента. Основными этапами, на которых используются данные лабораторного эксперимента, являются решение обратной кинетической задачи и расчёт энергий активации.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Объекты и методы исследования**

**Объектами исследования** в данной магистерской диссертации являются:

- компьютерная моделирующая система
- промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Киришского НПЗ Л-24-10.

В качестве **методов исследования** использовались программы Hyper Chem, Gaussian, GaussView.

Далее подробно о каждом объекте исследования.

### **2.2 Компьютерная моделирующая система**

Разработка программы расчёта материального баланса реактора производилась на алгоритмических языках PascalABC, Delphi и FreeBASIC. Таким образом, вся КМС состоит из двух модулей:

1) Главный модуль, реализованный в среде BorlandDelphi 7, содержит окно программы, интерфейс для ввода данных и стохастическую модель процесса гидроочистки.

2) Второстепенный модуль, реализованный в среде FreeBASIC, содержит детерминированную модель, которая предназначена только для исследования катализатора HR-538.

Главная программа содержит несколько основных процедур:

1) `Material_balance_calculation` – процедура расчета реактора гидроочистки, результатом работы которой является профиль концентраций компонентов ПЖС по слою катализатора и выходные значения концентраций;

2) TForm1.Button.Click – процедура, вызываемая по нажатию кнопки «РАСЧЕТ» в окне программы. Организует процесс расчета математической модели реактора (путем вызова material\_balance\_calculation) с заранее рассчитанными коэффициентами коррекции и вывод результатов в файл;

3) TForm1.Button2Click – процедура, инициируемая по нажатию кнопки «Корректировка модели» и производящая расчет корректирующих коэффициентов по заданным стандартным параметрам;

4) Calculate\_sulfur\_composition – процедура расчёта приблизительного соотношения сернистых соединений в ФДТ по фракционному составу сырья.

Программа обеспечивает следующий функционал:

1. Задание начального приближения для искомых констант, что позволяет сузить интервал поиска решения обратной кинетической задачи и, тем самым, ускорить процесс вычисления констант скорости химических реакций;

2. Указание пользователем точности определения констант, количества точек сканирования, а также времени пребывания действующих компонентов в реакционной зоне, которое учитывается при расчёте констант скорости;

3. Формирование отчётов, включающих более подробную информацию, в виде файлов форматов “.txt” и “.csv”. Формат “.csv” совместим с известными офисными пакетами и удобен для дальнейшей обработки полученных данных в среде Microsoft Excel. Отчёты содержат такие выходные данные как эффективные константы скоростей, профили концентраций реагентов и продуктов по времени контакта, анализ относительной и абсолютной погрешности между расчётными конечными концентрациями продуктов реакции и концентрациями, полученными экспериментально.

Экспериментальные данные вводятся посредством поля “Experiment” в главном окне. Настройки расчётов задаются в поле “Calculation settings”. Флажки “Generate TXT report” и “Generate CSV report” сообщают программе о необходимости формирования отчётов в виде файлов соответствующих форматов. После нажатия кнопки “Calculation” открывается окно модуля “RKP” и производится поиск решения обратной кинетической задачи. Процесс решения может занимать до 5 минут. В результате рассчитанные данные появляются в главном окне в полях “Calculation”.

Остановимся подробнее на процедуре расчёта математической модели реактора. В первую очередь переменным, отвечающим за начальные параметры, присваиваются значения, введенные пользователем в окне программы. Затем производится начальный расчет расхода ФДТ и серы в ФДТ. Также, необходимо задать начальные граничные условия для времени, расхода серы и сероводорода. Далее производится, собственно, расчет математической модели реактора в каждой точке по итерациям в зависимости от прошедшего времени контакта парожидкостной смеси (ПЖС) с катализатором. Количество необходимых итераций также задается пользователем. Результаты для всех итераций сохраняются в массив результатов, который в рамках процедуры TForm1.Button1Click организуется в таблицу, сохраняемую в текстовом файле с заданным ранее именем. После таблицы в файл выводятся значения коэффициентов и изменений расхода серы и газа, необходимые для контроля правильности и отладки программы.

Визуально программа оформлена в виде графического окна с формами ввода данных. Окно программы в рабочем состоянии изображено на рисунке 12. Исходными данными для расчета являются значения объемного расхода фракции дизельного топлива на входе в реактор, плотность фракции, входное содержание серы (% масс.), температура и давление в реакторе, расход ВСГ ( $\text{м}^3/\text{ч}$ ), содержание  $\text{H}_2$  (%об.). Результатом расчётов является температура продукта и конечное содержание серы в нем.

Сера в сырье, % масс.

Рецикл, м3/ч

Содержание H<sub>2</sub>, % об.

**Печь**

T, °C

Подача сырья, м3/ч

Плотность сырья, т/м3

**Реактор**

P, МПа

T, °C

Сера, ppm

Рисунок 12 - Интерфейс программы расчёта материального и теплового баланса установки гидроочистки ЛГ-24-10

В основу КМС заложены кинетические уравнения, отражающие механизм протекающих реакций гидрирования СС. Так как число индивидуальных компонентов, участвующих в процессе, слишком высоко были выделены основные и наиболее влияющие на процесс гидроочистки реакции. Таковыми являются реакции гидрирования сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов, так как данные сернистые компоненты преобладают в исходной дизельной фракции. На основе полученных экспериментальных данных составлен список возможных реакций, представленный ниже [50]:

1.  $C_9H_8S + 6H_2 \rightarrow C_9H_{18} + H_2S$
2.  $C_{10}H_{10}S + 6H_2 \rightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$
3.  $C_{11}H_{12}S + 6H_2 \rightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$
4.  $C_{12}H_8S + 8H_2 \rightarrow C_{12}H_{22} + H_2S$
5.  $C_{13}H_{10}S + 8H_2 \rightarrow C_{13}H_{24} + H_2S$
6.  $C_{14}H_{12}S + 8H_2 \rightarrow C_{14}H_{26} + H_2S$





## 2.3 Промышленная установка гидроочистки дизельного топлива Киришского НПЗ Л-24-10

Установка гидроочистки Киришского НПЗ включает 2 реактора гидроочистки и реактор депарафинизации, работающих на никель-молибденовом катализаторе фирмы Axens HR-538. Свойства катализатора приведены в таблице 5 [49].

Таблица 5 - Свойства катализатора HR-538

Диаметр частиц катализатора, мм	1,2; 1,6; 2,5
Состав:	
Никель (NiO), %	3,5
Молибден (MoO <sub>3</sub> ), %	17,0
Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	210

Наличие 3 реактора депарафинизации позволяет получать зимнее и арктическое дизельное топливо, 3-ий реактор эксплуатируется только в зимний период. Сырьем установки является прямогонная дизельная фракция, атмосферный газойль, а также бензин висбрекинга. Получаемые продукты: летнее и зимнее дизельные топлива – целевые продукты, а также газ и небольшое количество бензина. Установка работает при следующих параметрах:

- давление на входе в первый реактор поддерживается максимально возможным, но не более 9 МПа, на выходе из Р-2 нормируется не ниже 5 МПа;
- температура 300-400 °С, обычно 330-350 °С;
- объемная скорость подачи сырья для реактора гидроочистки 0,6-1,0 ч<sup>-1</sup>; для реактора депарафинизации 1,5-2,5 ч<sup>-1</sup>.

Данные мониторинга работы промышленной установки являются ценными исходными данными для разработки усовершенствованной

математической модели и проверки адекватности расчетов, полученных на ней.

Данные представляют собой таблицу зафиксированных параметров, нормируемых и регулируемых при проведении процесса гидроочистки. В таблице содержится информация о следующих показателях: расход и плотность сырья, процентное содержание общей серы в сырье, расход водородсодержащего газа и содержание водорода в ВСГ, содержание серы в продукте в ppm.

Поскольку в процессе гидроочистки улучшаются показатели качества дизельной фракции, об этом было подробно изложено в 1 главе данной работы, основным показателем, который подлежит тщательному контролю – это содержание серы в гидрогенизате. По стандартам Евро-5 дизельное топливо после процесса гидроочистки должно содержать не более 10 ppm серы. На заводах этот показатель является индикатором правильного ведения процесса и результатом оптимально подобранных параметров.

## **2.4 Математическая модель с учетом дезактивации катализатора**

Подробно изучив КМС и основные закономерности ее создания, можно сделать вывод о том, что она требует доработки. Катализаторы в промышленных условиях теряют свою активность по истечению определенного срока. Срок службы катализаторов различен. Чем дольше катализатор активен, тем выше его качество и, соответственно, цена. Потеря активности катализатора оказывает значительное влияние на качество получаемого продукта. Это важный момент, который необходимо учитывать в созданной математической модели [49].

Первым этапом создания математической модели с учетом дезактивации стало нахождение основных термодинамических параметров процесса (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса). Эта задача была успешно

выполнена с использованием программ Hyper Chem, Gaussian и GaussView. В качестве метода расчета в Gaussian выбран метод DFT – Density Functional Study. Теоретическим приближением является модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пера (LYP). Базисом в случае расчёта реакций гидроочистки является набор 6-311G. Расчёт проводится при температуре 673 К и давлении 2 МПа.

В процессе гидроочистки преимущественно протекают реакции гидрогенолиза серосодержащих соединений, а также реакции гидрирования моно- и полиароматических соединений, олефинов. Термодинамика гидрирования индивидуальных серосодержащих соединений, присутствующих в исходной дизельной фракции, представлена в таблице 6. Таблица 6 – Значения термодинамических параметров реакций, протекающих в процессе гидроочистки

Реакции	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль*К
Реакции тиофенов			
$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-153,3	-331,0	-0,2642
$C_5H_6S + 4H_2 \rightarrow C_5H_{12} + H_2S$	-134,3	-313,2	-0,2660
$C_6H_8S + 4H_2 \rightarrow C_6H_{14} + H_2S$	-134,2	-315,4	-0,2695
$C_7H_{10}S + 4H_2 \rightarrow C_7H_{16} + H_2S$	-130,2	-314,0	-0,2734
$C_8H_{12}S + 4H_2 \rightarrow C_8H_{18} + H_2S$	-136,5	-317,0	-0,2684
$C_9H_{14}S + 4H_2 \rightarrow C_9H_{20} + H_2S$	-134,5	-316,5	-0,2707
$iC_8H_{12}S + 4H_2 \rightarrow iC_8H_{18} + H_2S$	-138,5	-313,3	-0,2599
$iC_9H_{14}S + 4H_2 \rightarrow iC_9H_{20} + H_2S$	-139,7	-316,2	-0,2624
Реакции бензотиофенов до циклопарафинов			
$C_8H_6S + 6H_2 \rightarrow C_8H_{16} + H_2S$	-92,5	-415,6	-0,4806
$C_9H_8S + 6H_2 \rightarrow C_9H_{18} + H_2S$	-72,0	-398,1	-0,4850
$C_{10}H_{10}S + 6H_2 \rightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$	-71,5	-397,6	-0,4851
$C_{11}H_{12}S + 6H_2 \rightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$	-70,8	-396,6	-0,4846
$C_{12}H_{14}S + 6H_2 \rightarrow C_{12}H_{24} + H_2S$	-62,1	-393,6	-0,4931
$C_{13}H_{16}S + 6H_2 \rightarrow C_{13}H_{26} + H_2S$	-67,7	-396,1	-0,4884
$C_{14}H_{18}S + 6H_2 \rightarrow C_{14}H_{28} + H_2S$	-62,9	-393,4	-0,4916
Реакции бензотиофенов до моноароматических углеводородов			
$C_8H_6S + 2H_2 \leftrightarrow C_8H_8 + H_2S$	-39,1	-62,8	-0,0353
$C_9H_8S + 2H_2 \leftrightarrow C_9H_{10} + H_2S$	-34,7	-58,2	-0,0349
$C_{10}H_{10}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{10}H_{12} + H_2S$	-33,1	-57,2	-0,0358
$C_{11}H_{12}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{11}H_{14} + H_2S$	-32,8	-56,7	-0,0356
$C_{12}H_{14}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{16} + H_2S$	-28,0	-56,8	-0,0428
$C_{13}H_{16}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{18} + H_2S$	-22,0	-53,3	-0,0467

$C_{14}H_{18}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{20} + H_2S$	-25,3	-57,3	-0,0476
Реакции моноароматических углеводородов до циклопарафинов			
$C_8H_8 + 4H_2 \leftrightarrow C_8H_{16}$	-53,4	-352,8	-0,4453
$C_9H_{10} + 4H_2 \leftrightarrow C_9H_{18}$	-37,3	-339,9	-0,4500
$C_{10}H_{12} + 4H_2 \leftrightarrow C_{10}H_{20}$	-38,3	-340,4	-0,4493
$C_{11}H_{14} + 4H_2 \leftrightarrow C_{11}H_{22}$	-38,0	-339,9	-0,4490
$C_{12}H_{16} + 4H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{24}$	-34,0	-336,8	-0,4503
$C_{13}H_{18} + 4H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{26}$	-37,3	-336,7	-0,4453
Реакции дибензотиофенов до моноароматических углеводородов			
$C_8H_6S + 6H_2 \leftrightarrow C_8H_{16} + H_2S$	-39,4	-519,0	-0,7134
$C_9H_8S + 6H_2 \leftrightarrow C_9H_{18} + H_2S$	-29,5	-517,8	-0,7261
$C_{10}H_{10}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$	-33,6	-513,7	-0,7140
$C_{11}H_{12}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$	-37,3	-512,8	-0,7073
$C_{12}H_{14}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{24} + H_2S$	-32,5	-513,0	-0,7146
$C_{13}H_{16}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{26} + H_2S$	-30,0	-512,7	-0,7179
$C_{14}H_{18}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{28} + H_2S$	-30,6	-515,2	-0,7208
Реакции дибензотиофенов до диароматических углеводородов			
$C_{12}H_8S + 2H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	-19,21	-69,4	-0,0746
$C_{13}H_{10}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{12} + H_2S$	-41,7	-70,6	-0,0430
$C_{14}H_{12}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{14} + H_2S$	-39,3	-70,6	-0,0465
$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$	-39,9	-70,8	-0,0459
$C_{16}H_{16}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{16}H_{18} + H_2S$	-41,0	-70,7	-0,0441
$C_{17}H_{18}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{17}H_{20} + H_2S$	-43,7	-70,8	-0,0403
$C_{18}H_{20}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{18}H_{22} + H_2S$	-39,9	-73,2	-0,0496
Реакции диароматических углеводородов			
$C_{12}H_{10} + 6H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{22}$	-20,2	-449,7	-0,6388
$C_{13}H_{12} + 6H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{24}$	12,1	-447,2	-0,6831
$C_{14}H_{14} + 6H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{26}$	5,6	-443,1	-0,6675
$C_{15}H_{16} + 6H_2 \leftrightarrow C_{15}H_{28}$	2,6	-442,1	-0,6614
$C_{16}H_{18} + 6H_2 \leftrightarrow C_{16}H_{30}$	8,5	-442,3	-0,6705
$C_{17}H_{20} + 6H_2 \leftrightarrow C_{17}H_{32}$	13,7	-441,9	-0,6776
$C_{18}H_{22} + 6H_2 \leftrightarrow C_{18}H_{34}$	9,3	-442,0	-0,6712
Реакции сульфидов до парафинов			
$C_8H_{18}S + 2H_2 \rightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$	-139,3	-113,0	0,0392
$C_9H_{20}S + 2H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_5H_{12} + H_2S$	-138,7	-109,7	0,0431
$C_{10}H_{22}S + 2H_2 \rightarrow 2C_5H_{12} + H_2S$	-142,2	-109,5	0,0487
$C_{11}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_5H_{12}(pentane) +$ $+ C_6H_{14}(3 - methyl - Heptane) + H_2S$	-149,4	-114,1	0,0524
$C_{11}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_5H_{12}(pentane) + C_6H_{14}$ $(2-ethyl-Hexane) + H_2S$	-157,0	-117,7	0,0585
$C_{12}H_{26}S + 2H_2 \rightarrow 2C_6H_{14} + H_2S$	-141,1	-118,4	0,0337
$C_{13}H_{28}S + 2H_2 \rightarrow C_6H_{14} + C_7H_{16} + H_2S$	-137,0	-121,1	0,0237
$C_{14}H_{30}S + 2H_2 \rightarrow 2C_7H_{16} + H_2S$	-150,8	-120,9	0,0444
$iC_{15}H_{32}S + 2H_2 \rightarrow C_7H_{16} + iC_8H_{18} + H_2S$	-165,9	-128,6	0,0556
Реакции олефинов до парафинов			
$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$	-55,1	-135,1	-0,1189
$C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$	-53,5	-134,3	-0,1202
$C_8H_{16} + H_2 \rightarrow C_8H_{18}$	-55,3	-134,6	-0,1179
$C_9H_{18} + H_2 \rightarrow C_9H_{20}$	-50,4	-134,1	-0,1244

$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$	-51,6	-134,1	-0,1228
$C_{11}H_{22} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24}$	-51,1	-134,0	-0,1234

Средняя энергия Гиббса реакций гидрогенолиза сульфидов, тиофенов, бензотиофенов и дибензотиофенов составила -146,8; -137,7; -71,4 и -37,8 кДж/моль, соответственно.

Проанализировав результаты термодинамических расчетов, сделан вывод о том, что реакции гидрогенолиза всех серосодержащих соединений являются термодинамически вероятными. Вероятность и обратимость реакций определялась по значениям энергии Гиббса при термодинамических условиях процесса гидроочистки по следующему критерию: реакция термодинамически вероятна и обратима, если  $\Delta G > -50$  кДж/моль; реакция термодинамически вероятна и необратима, если  $\Delta G < -50$  кДж/моль.

Реакции гидрогенолиза соединений ряда дибензотиофенов являются обратимыми, средняя  $\Delta G$  составляет -33,27 кДж/моль, а реакции превращения сульфидов, соединений ряда тиофенов и бензотиофенов – не обратимыми, средняя  $\Delta G$  составляет -146,82 кДж/моль, -137,65 кДж/моль и -71,36 кДж/моль, соответственно. Нужно отметить, что гидрогенолиз соединений ряда бензотиофенов протекает преимущественно через стадию гидрирования, а реакция удаления гетероатома может протекать как по направлению гидрирования, так и по направлению гидрогенолиза [50]. Реакции гидрирования ароматических соединений также являются обратимыми.

На основе результатов термодинамического анализа реакций была составлена схема превращений углеводородов в процессе гидроочистки дизельных фракций, представленная на рисунке 13. Формализация схемы превращений углеводородов является необходимым допущением при моделировании сложных многокомпонентных процессов. В схеме учтены основные реакции, протекающие в процессе и наиболее влияющие на процесс, что позволяет модели быть чувствительной по отношению к составу перерабатываемого сырья. Объединение углеводородов в группы было

сделано на основании вероятности протекания реакций с учетом их обратимости.

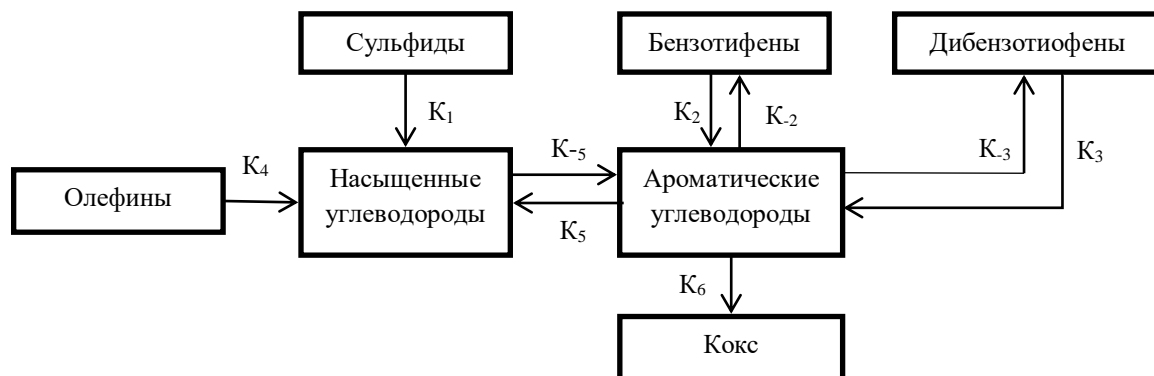


Рисунок 13 – Моделируемая схема превращений углеводородов в процессе гидроочистки дизельных фракций.

Скорость реакций гидрогенолиза различных групп сернистых соединений различна. На основании разработанной схемы превращений углеводородов составлена кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций. В модели учтены реакции, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Реакции уравнения скоростей в процессе гидроочистки дизельных фракций

Реакции	Уравнение скорости реакции
Гидрогенолиз сульфидов	$W_1 = k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v$
Гидрогенолиз бензотиофенов	$W_2 = k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v$
Дегидрирование бензотиофенов	$W_{-2} = k_{-2} C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
Гидрогенолиз дибензотиофенов	$W_3 = k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v$
Дегидрирование дибензотиофенов	$W_{-3} = k_{-3} C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
Гидрирование олефинов	$W_4 = k_4 C_{\text{Олефины}} C_{\text{H}_2}^v$
Гидрирование ароматических углеводородов	$W_5 = k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v$
Дегидрирование насыщенных углеводородов	$W_{-5} = k_{-5} C_{\text{НУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
Дегидрирование ароматических углеводородов	$W_6 = k_6 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$

где  $W_{1...6}$  – скорости прямых химических реакций, масс.%/с;

$W_{-2,-3,-5}$  – скорости обратных химических реакций, масс.%/с;

$k_{1...6}$  – константы скоростей прямых химических реакций, с<sup>-1</sup>;

$k_{-2,-3,-5}$  – константы скоростей обратных химических реакций, с<sup>-1</sup>;

$\nu$  – стехиометрический коэффициент.

Для нахождения констант скоростей и энергий активации реакций были использованы экспериментальные данные, полученные на лабораторной установке при проведении процесса гидроочистки дизельных фракций. Результаты представлены в табл. 8-10.

Таблица 8 – Состав продукта гидроочистки в зависимости от времени процесса при T=380°C

Время процесса, ч	Содержание, % масс.		
	СС*	НУВ	АУВ
8	0,094	57,9	41,4
16	0,079	63,6	35,7
24	0,070	65,2	34,2
32	0,060	66,3	33,4

\*СС - серосодержащие соединения (сульфиды, бензотиофены и дибензотиофены)

Таблица 9 – Содержание различных групп сернистых соединений в исходной фракции и гидрогенизатах при различных температурах процесса

Соединение	Содержание, % масс.			
	Сера в исходном сырье	340°C	360°C	380°C
	1,400	0,0885	0,0955	0,0837
Сульфиды	0,218	0,0075	0,0075	0,0047
Бензотиофены	0,961	0,058	0,060	0,059
Дибензотиофены	0,221	0,023	0,028	0,021

Таблица 10 – Содержание сернистых соединений в исходной дизельной фракции и продуктах очистки при различных температурах процесса

Сернистое соединение	Содержание, % масс.			
	Исходная фракция	Продукты гидроочистки		
		340	360	380
С2-БТ	0,2235	0,01163	0,02122	0,02103
С3-БТ	0,3842	0,02733	0,02454	0,02304
С4-БТ	0,3533	0,01904	0,01424	0,01493
ДБТ	0,1599	0,01567	0,01432	0,01400

С1-ДБТ	0,0485	0,00474	0,00379	0,00370
С2-ДБТ	0,0126	0,00257	0,00989	0,00330

Исходная фракция содержит широкий набор СС — сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофенов. Продукты, полученные после обессеривания, содержат в своем составе ограниченный набор соединений — в основном это гомологи бензо- и дибензотиофенов. В исходной фракции на долю БТ приходилось 68,6 % масс. серы, ДБТ — не более 15,8 % масс., в продуктах очистки при  $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$  доля дибензотиофеновой серы увеличивается до 23,3 % масс., в то время как доля бензтиофеновой серы снижается, до 58,8 % масс. Сульфидная сера также снижается, если в исходной фракции она составляла 15,6 % масс., то в гидрогенизате — 8,5 % масс. При повышении температуры процесса гидроочистки степень удаления всех представленных соединений увеличивается, а общее удаление СС при  $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$  достигает 93,4 %.

Гидроочистка приводит к снижению количества ароматических углеводородов в 1,2 раза, происходит значительное увеличение доли насыщенных углеводородов на 9,7 % масс.

С использованием полученных значений изменения концентраций серосодержащих компонентов (сульфидов, бензотиофенов, дибензотиофенов), насыщенных и ароматических углеводородов, а также олефинов рассчитаны эффективные константы скорости реакций превращения данных веществ.

Поиск констант скоростей реакций осуществлялся путем нахождения минимума функционала:

$$\sum \sqrt{\frac{(S_{\text{эксп}} - S_{\text{расч}})^2}{S_{\text{эксп}}}} \leq \varepsilon$$

где  $S_{\text{расч}}$  — расчётное значение общей концентрации серы в продукте установки гидроочистки, ppm;  $S_{\text{эксп}}$  — экспериментально определенное



значение концентрации общей серы в продукте установки гидроочистки, ppm;  $\varepsilon$  – заданная погрешность ( $\varepsilon = 5\%$ ).

Полученные значения констант скоростей реакций представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Значения констант скоростей реакций процесса гидроочистки дизельного топлива

Обозначение константы скорости	Реакция	Значение константы скорости, $c^{-1}$
$k_1$	<i>Сульфиды</i> + $H_2 \rightarrow HVB + H_2S$	0,3114
$k_2$	<i>БТ</i> + $H_2 \rightarrow AUB + H_2S$	0,1090
$k_{-2}$	$AUB + H_2S \rightarrow БТ + H_2$	0,0218
$k_3$	<i>ДБТ</i> + $H_2 \rightarrow AUB + H_2S$	0,0722
$k_{-3}$	$AUB + H_2S \rightarrow ДБТ + H_2$	0,0052
$k_4$	<i>Олефины</i> + $H_2 \rightarrow HVB$	0,0934
$k_5$	$HVB + H_2 \rightarrow AUB$	0,0990
$k_{-5}$	$AUB + H_2S \rightarrow HVB + H_2$	0,0078
$k_6$	$AUB + H_2 \rightarrow Кокс$	0,0012

Обратные константы  $k_{-2}; k_{-3}; k_{-5}$  получены из значений констант прямых реакций  $k_2; k_3; k_5$  через уравнение скорости реакции с термодинамическими параметрами:

$$\Delta G = -RT \ln(K_{равн})$$

$$K_{равн} = k_i / k_{-i}$$

где  $K_{равн}$  – константа равновесия,  $c^{-1}$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;

$\Delta G$  – изменение энергии Гиббса реакции, Дж/моль.

Полученные значения констант скоростей реакций превращения серосодержащих соединений в зависимости от температуры процесса представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения констант скоростей реакций гидрирования СС,  $c^{-1}$

Компонент	$T = 340^\circ C$	$T = 360^\circ C$	$T = 380^\circ C$
Сульфиды	0,414	0,419	0,419
$\Sigma$ С2-БТ	0,279	0,281	0,282

Σ СЗ-БТ	0,279	0,281	0,283
Σ С4-БТ	0,339	0,355	0,374
ДБТ	0,284	0,289	0,291
Σ С1-ДБТ	0,309	0,310	0,311
Σ С2-ДБТ	0,209	0,313	0,317

Установлено, что наибольшая константа скорости реакции наблюдается для сульфидов, константы скорости для СС ряда бензо- и дибензотиофеновых в среднем в два раза меньше, степень удаления которых составила в среднем 90 % масс., в то время как содержание сульфидов удалось снизить на 99,7% масс. С увеличением температуры процесса скорость реакций гидрообессеривания увеличивается [51].

Согласно полученным данным, при использовании катализатора HR-538 гидрообессеривания величины энергии активации индивидуальных серосодержащих компонентов находятся в диапазоне 55 – 272 кДж/моль. Поскольку величина энергии активации превращения сернистых соединений по маршруту гидрирования составляет 80 – 100 кДж/моль, по маршруту гидрогенолиза от 110 кДж/моль [52], можно предположить, что в данном случае реакции гидрообессеривания протекают по обоим маршрутам.

Для того чтобы модель могла точно описывать реально проходящий в условиях промышленности процесс, необходимо учитывать дезактивацию катализатора.

Для исследования падения активности катализатора HR-538 в течение срока службы взяты данные мониторинга установки Л-24-10. Согласно данным, за период использования катализатора с начала 2012 года по сентябрь 2015 (3 года 9 месяцев) на его поверхности катализатора образовалось 17 % масс углерода (кокса). Если процентное содержание пересчитать на массу катализатора, загруженной в реактор, равной 102,1 т, то кокс составляет  $102,1 * 0,17 = 17,4$  т. За данный период было переработано около 6,321 млн. т. сырья. Следовательно, на каждую переработанную тонну

сырья образовывалось в среднем  $\frac{17,4}{6321000} = 0,00000275$  т кокса или 0,0275 г кокса.

Результаты расчета активности катализатора HR-538, полученные с использованием разработанной модели процесса, представлены на рисунке 14.

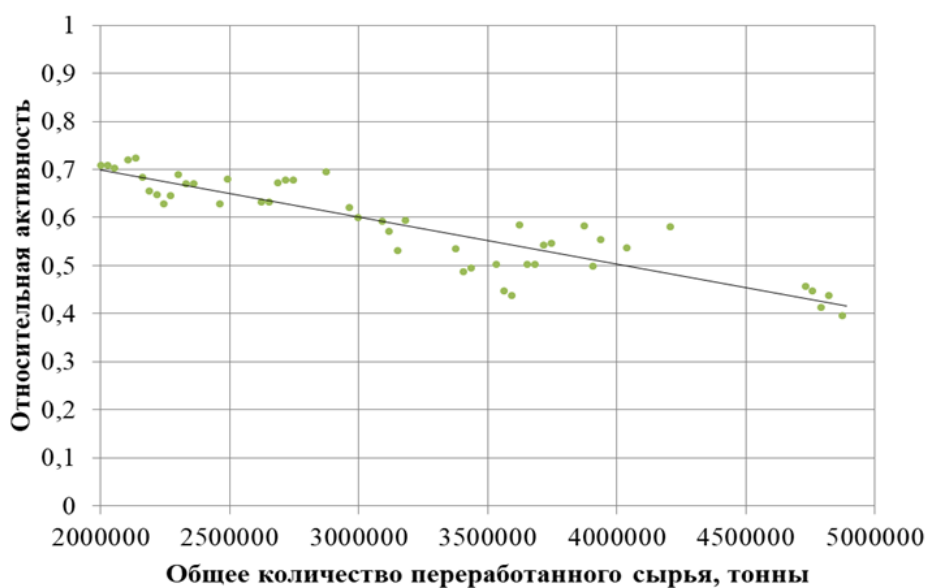


Рисунок 14 - Активность катализатора HR-538

Активность катализатора в начале и в конце исследуемого периода (3 года) единичной функциональности, линейная функциональная зависимость между общей продуктивностью и активностью катализатора рассчитывается и показана в таблице 13.

Таблица 13 - Активность катализатора в начале и в конце исследуемого периода (3 года)

Свойство	Значение
Активность в начале рассматриваемого периода (2,02 миллионов тонн переработано)	<b>0.71</b>
Активность в конце рассматриваемого периода (4,82 миллионов тонн переработано)	<b>0.41</b>
Потеря активности катализатора	<b>0.30</b>

Полученные на модели результаты расчета активности катализатора представляют собой линейную функциональную зависимость [53], которая может быть описана уравнением:

$$A = 0,1 * 10^{-7} * Z + 0,8948,$$

где  $A$  – относительная активность;  $Z$  – масса переработанного сырья за весь период. При этом активность в начале рассматриваемого периода (2 млн. тонн переработано) составляла 71%, в конце рассматриваемого периода (4,8 млн. тонн переработано) 41%, а общая потеря активности за весь период работы установки (3 года) составила 30%.

Такая потеря активности катализатора может быть вызвана составом фракций гидроочищаемого дизельного топлива и технологическими параметрами установки. Полученная функциональная зависимость активности катализатора от объема переработанного сырья стала основой нестационарной модели процесса гидроочистки дизельного топлива.

При создании кинетической модели процесса были приняты некоторые допущения:

- все рассматриваемые реакции протекают в кинетической области,
- порядок реакции по компонентам равен их стехиометрическим коэффициентам,
- уравнения скоростей реакций описываются законом действующих масс. Разработанная математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, выражающую изменение концентраций реагентов во времени, представлена в таблице 14.

Таблица 14 – Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций

Компонент	Изменение концентрации компонента от времени
Сульфиды	$\frac{dC_{\text{Сульфиды}}}{dt} = -A_1 * W_1$
Бензотиофены	$\frac{dC_{\text{БТ}}}{dt} = -A_2 * W_2 + A_{-2}W_{-2}$

Дибензотиофены	$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -A_3 * W_3 + A_{-3} * W_{-3}$
Насыщенные углеводороды	$\frac{dC_{\text{НУВ}}}{dt} = A_4 * W_4 + A_1 * W_1 - A_5 * W_5 + A_{-5} * W_{-5}$
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_{\text{АУВ}}}{dt} = A_2 * W_2 + A_3 * W_3 + A_5 * W_5 - A_6 * W_6 - A_{-2} * W_{-2} - A_{-3} * W_{-3} - A_{-5} * W_{-5}$
Олефины	$\frac{dC_{\text{Олефины}}}{dt} = -A_4 * W_4$
Водород	$\frac{dC_{\text{Водород}}}{dt} = -A_1 W_1 - A_2 W_2 - A_3 W_3 - A_4 W_4 + A_5 * W_5 - A_6 * W_6 - A_{-2} * W_{-2} - A_{-3} * W_{-3} + A_{-5} * W_{-5}$
Сероводород	$\frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} = A_1 * W_1 + A_2 * W_2 - A_2 * W_{-2} + A_3 * W_3 - A_{-3} * W_{-3}$
Кокс	$\frac{dC_{\text{Кокс}}}{dt} = A_6 * W_6$
Тепловой баланс	$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho * C_p^{\text{см}}} * \sum_{i=1}^p (Q_i * W_i)$
Начальные условия	$t = 0; dC_i = C_{i,0}; T = T_0$

Где  $W_{1...6}$ – скорости прямых химических реакций, масс.%/ч;

$W_{-2,-3,-5}$ – скорости обратных химических реакций, масс.%/ч;

$C_{\text{Сульфиды}}, C_{\text{БТ}}, C_{\text{ДБТ}}, C_{\text{НУВ}}, C_{\text{АУВ}}, C_{\text{Олефины}}, C_{\text{Водород}}, C_{\text{H}_2\text{S}}, C_{\text{Кокс}}$  – концентрации компонентов, участвующих в процессе гидроочистки, % масс.;

$t$  – время реакции, ч;

$Q_i$  – тепловой эффект химической реакции, Дж;

$C_p$  – теплоемкость сырья, Дж/К;

$\rho$  – плотность смеси, г/м<sup>3</sup>.

## 2.5 Проверка модели на адекватность

Для использования разработанной математической модели в промышленных условиях для решения поставленных задач необходимо проверить ее работоспособность. Для этого нужно провести расчет на

модели, оценить полученные результаты, сравнить их с эталонными данными и только сделать вывод о возможности использования данной модели.

Разработанная модель была проверена на адекватность с использованием данных с промышленной установки гидроочистки Л-24/10. Данные мониторинга работы промышленной установки гидроочистки Л-24/10 являлись эталонными [54]. Для этого был выбран период, за который проводилась проверка. За выбранные даты из мониторинга работы установки были взяты следующие данные: расход и плотность сырья, содержание серы в сырье, температура процесса, расход ВСГ и содержание водорода в ВСГ. Эти данные стали исходными для проведения расчета на модели. В результате расчета на программе было посчитано содержание серы в продукте. Затем эти данные сравнивались с экспериментально полученными (эталонными) данными по содержанию серы. Результаты проверки модели на адекватность представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Исходные и расчетные данные

Экспериментальные данные мониторинга работы установки Л-24/10								Расчет на новой модели	Расчет на прошлой версии
Сутки	Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	Плотность, т/м <sup>3</sup>	Сера в сырье, %	t <sub>нач.</sub> , °С	Расход ВСГ, м <sup>3</sup> /ч	Сод-е H <sub>2</sub> , %	Сера в продукте, ppm	Сера в продукте, ppm	Сера в продукте, ppm
1	319,9	0,8388	1,01	331,1	82740,8	90,9	2	1,8	2,5
2	320,7	0,8364	1,00	330,2	83039,1	89,9	2,3	2	2,1
3	321,5	0,8364	0,96	331,4	82787,4	88,8	2,2	2,3	4,1
4	315,4	0,8341	0,99	333,0	87358,4	87,4	1,5	1,4	0,9
5	321,0	0,8298	0,91	332,0	83093,4	88,7	2	2,3	1,5
6	316,5	0,8315	0,86	331,3	83780,8	82,8	1,3	1,1	2,7
7	305,9	0,8284	1,10	343,7	85759,7	80,1	1,5	1,7	2,1
8	315,9	0,8234	0,70	334,6	83058,8	87,2	1,8	2,1	1,9
9	273,5	0,8231	0,78	323,1	77547,2	89,3	1,5	1,8	3,9

Таблица 16 – Погрешности вычислений

Сутки	$\Delta S_{\text{абс}} (\text{на новой модели}) =  S_{\text{эксперимен}} - S_{\text{расчетн}} $	$\Delta S_{\text{абс}} (\text{на прошлой версии}) =  S_{\text{эксперимен}} - S_{\text{расчетн}} $	$\Delta S_{\text{относит}} (\text{на новой модели})$	$\Delta S_{\text{относит}} (\text{на прошлой версии})$
1	0,2	0,5	10	25
2	0,3	0,2	13	8,7
3	0,1	1,9	4,5	86,4
4	0,1	0,6	6,7	40
5	0,3	0,5	15	25
6	0,2	1,4	15	107,7

7	0,2	0,6	13,3	40
8	0,3	0,1	16,7	5,6
9	0,3	2,4	20	160

Как видно из таблицы 16, относительная погрешность расчетов, полученных на новой версии модели, превышала 15 % только в двух случаях из девяти. Погрешность же при расчете на прошлой версии модели не превышала 15 % только в двух случаях. Из этого можно сделать вывод о том, что модель успешно усовершенствована и позволяет получать более точные расчеты, чем прошлая ее версия. Несмотря на то, что погрешность все же велика и равна в среднем 15 %, это позволяет использовать модель для проведения дальнейшего исследования. По той причине, что допустимый предел содержания серы по требованиям, предъявляемым к дизельному топливу марки Евро-5 равен 10 ppm, и погрешность в 15 % не критично влияет на точность определения.

## **2.6 Исследования, проводимые с использованием математической модели**

С использованием разработанной нестационарной математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива были проведены исследования содержания серы в продукте от расхода водородсодержащего газа, концентрации водорода в ВСГ, температуры процесса, расхода сырья на содержание серы в дизельном топливе.

Расчеты были проведены при следующих параметрах: содержание серы в сырье 0,91 %, плотность сырья 0,8298 т/м<sup>3</sup>, расход сырья 321 м<sup>3</sup>/ч, температура 332 °С. Результаты исследования представлены на рисунках 15,16,17 и 18 соответственно.

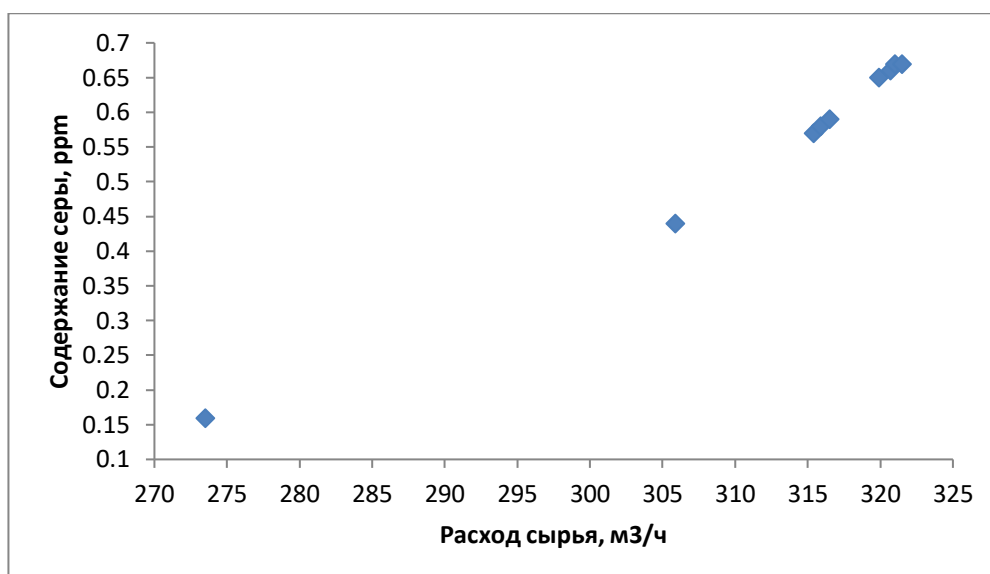


Рисунок 15 – Зависимость содержания серы в продукте от расхода сырья

При увеличении расхода сырья от 273,5 до 321,5 м³/ч степень обессеривания снижается, так как уменьшается время контакта сырья с катализатором. При гидроочистки чем меньше расход сырья, тем выше качество целевого продукта, но производительность установки при этом снижается.

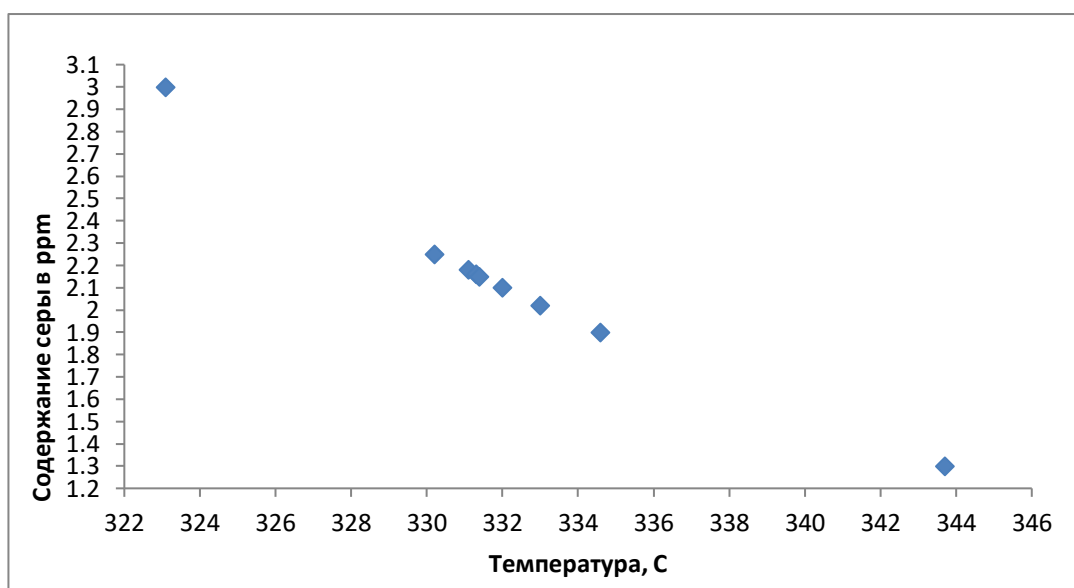


Рисунок 16 – Зависимость содержания серы в продукте от температуры

Правильно выбранный интервал рабочих температур обеспечивает как требуемое качество дизельного топлива, так и длительность безрегенерационного цикла и общего срока службы катализатора.



повышением температуры от 323,1 до 343,7 °С увеличивается интенсивность реакции гидрообессеривания, гидрирования непредельных углеводородов, гидрогенизации нафтенов, содержание серы снижается более чем в два раза (с 3,0 до 1,3 ppm). Но существует предел температуры, после которой интенсивность протекания реакций снижается. Повышение температуры выше 400 °С нецелесообразно, так как интенсифицируются реакции гидрокрекинга, и выход целевого продукта значительно снижается. Анализ данных установки это подтверждает.

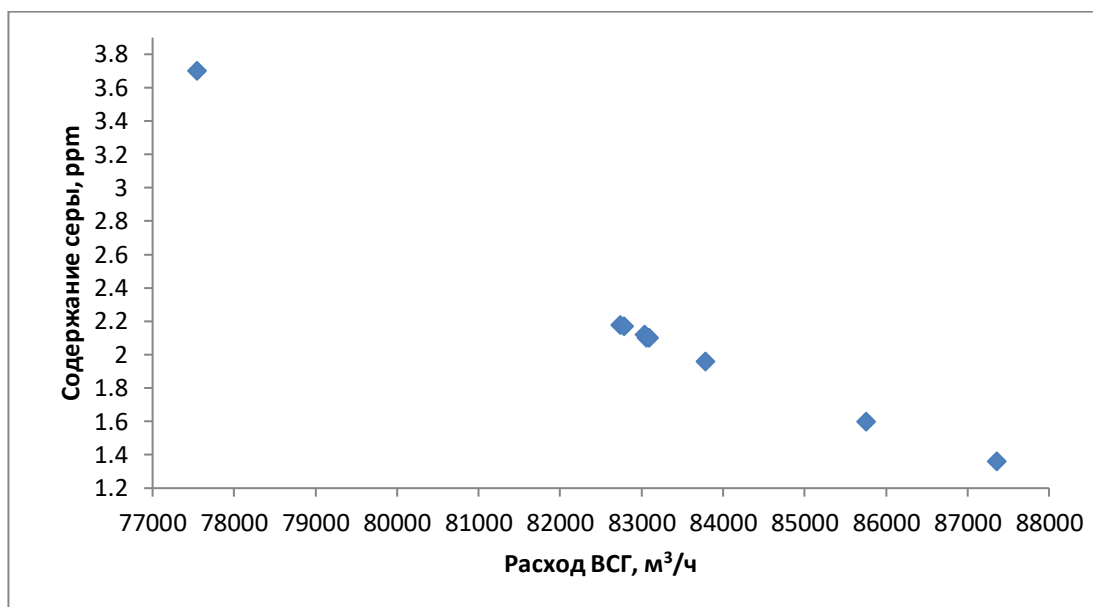


Рисунок 17 – Зависимость содержания серы в продукте от расхода ВСГ

При увеличении расхода ВСГ с 77547,2 до 87358,4 м³/ч содержание серы в продукте снижается от 3,7 до 1,36 ppm. Чем выше расход ВСГ, тем выше степень обессеривания, но следует помнить, что растут эксплуатационные затраты установки.

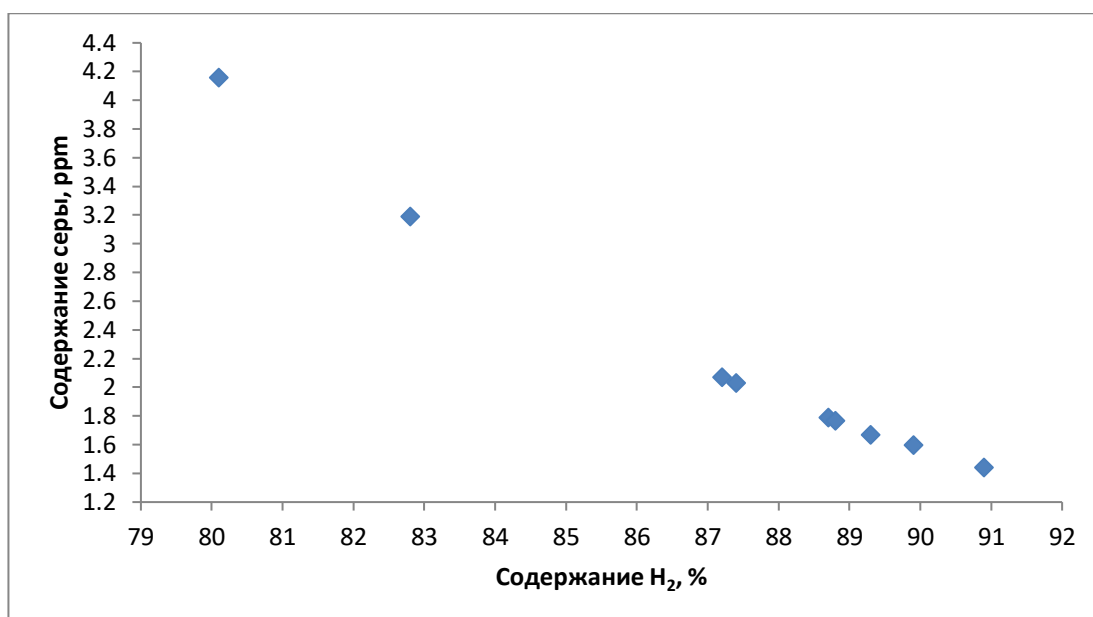


Рисунок 18 – Зависимость содержания серы в продукте от содержания  $H_2$  в циркулирующем водородсодержащем газе

Повышение процентного содержания водорода в водородсодержащем газе способствует увеличению глубины гидроочистки, а также увеличивает срок службы катализатора и уменьшает образование отложений кокса на катализаторе. При увеличении содержания водорода в ВСГ всего на 10 % (с 80,1 до 90,9%) количество серы снижается в 3 раза (с 4,16 до 1,44 ppm).

В качестве итоговых результатов проведенного исследования представлены графики зависимости содержания серы в продукте от выбранных факторов: расхода сырья, температуры сырья на входе в реактор, количества циркулирующего водородсодержащего газа, подаваемого на рецикл и содержания  $H_2$  в циркулирующем ВСГ.

Построенные зависимости являются достоверными и согласуются с литературными данными [10,11]. На основании полученных графиков можно оптимизировать условия технологического режима для повышения эффективности работы установки. В заключении хочется отметить, что разработанная математическая модель позволяет получать истинные данные, на которые можно опираться при варьировании параметров технологического режима.

### 3 Выводы

1. Выполнено математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива на основе данных промышленного эксперимента с учетом нестационарности процесса в результате дезактивации катализатора.

2. Найдены термодинамические параметры реакций, протекающих в условиях гидроочистки дизельной фракции. Установлено, что реакции гидрогенолиза соединений ряда дибензотиофенов являются обратимыми, средняя  $\Delta G$  составляет - 33,27 кДж/моль, а реакции превращения сульфидов, соединений ряда тиофенов и бензотиофенов – не обратимыми, средняя  $\Delta G$  составляет -146,82 кДж/моль, -137,65 кДж/моль и -71,36 кДж/моль, соответственно.

3. Построена схема превращения веществ. В схеме учтены такие реакции как: гидрогенолиз сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов; дегидрирование бензотиофенов и дибензотиофенов; гидрирование олефинов и ароматических углеводородов; дегидрирование насыщенных и ароматических углеводородов.

4. Установлено, что активность катализатора гидроочистки представляет собой линейную функциональную зависимость от массы переработанного сырья и хорошо согласуется с экспериментальными данными с реальной промышленной установки. При этом активность в начале рассматриваемого периода составляла 71%, в конце рассматриваемого периода 41%, а общая потеря активности за весь период работы установки (3 года) составила 30%.

2. С использованием разработанной математической модели проведено исследование влияния расхода сырья на эффективность процесса гидроочистки и установлено, что при увеличении расхода сырья от 273,5 до 321,5 м<sup>3</sup>/ч степень обессеривания снижается.

3. С использованием разработанной математической модели проведено исследование влияния температуры на эффективность процесса

гидроочистки. В ходе исследования установлено, что с повышением температуры от 323,1 до 343,7 °С увеличивается интенсивность реакции гидрообессеривания, гидрирования непредельных углеводородов, гидрогенизации нафтенов, содержание серы снижается более чем в два раза (с 3,0 до 1,3 ppm), но существует предел температуры, выше которого понимать температуру нецелесообразно.

4. С использованием разработанной математической модели проведено исследование влияния расхода ВСГ на эффективность процесса гидроочистки и установлено, что при повышении расхода водорода увеличивается степень обессеривания. Так, при изменении расхода ВСГ с 77547 до 87358 м<sup>3</sup>/ч содержание серы в продукте снижается от 3,70 до 1,36 ppm.

5. С использованием разработанной математической модели проведено исследование влияния концентрации водорода в составе ВСГ на эффективность процесса гидроочистки и установлено, что повышение процентного содержания водорода в водородсодержащем газе способствует увеличению глубины гидроочистки, а также увеличивает срок службы катализатора и уменьшает образование отложений кокса на катализаторе. При увеличении содержания водорода в ВСГ всего на 10 % (с 80 до 90%) количество серы снижается в 3 раза (с 4,16 до 1,44 ppm).

6. В качестве итоговых результатов проведенного исследования представлены графики зависимости содержания серы в продукте от выбранных факторов: расхода сырья, температуры сырья на входе в реактор, количества циркулирующего водородсодержащего газа, подаваемого на рецикл и содержания Н<sub>2</sub> в циркулирующем ВСГ. Построенные зависимости являются достоверными и согласуются с литературными данными [10,11]. На основании полученных графиков можно оптимизировать условия технологического режима путем варьирования технологических параметров для повышения эффективности работы установки.

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **4.1 Предпроектный анализ**

Эффективное ресурсопотребление и ресурсосбережение природных ресурсов являются достаточно актуальной проблемой. В последнее время коммерческая ценность разработки определяет перспективность научного исследования, что является неотъемлемым условием при выполнении поиска источников финансирования для реализации научного исследования и коммерциализации его результатов.

Гидроочистка является наиболее распространённым процессом нефтепереработки, применяемой практически на всех нефтеперерабатывающих заводах. Роль процесса в нефтехимической промышленности возрастает, и на сегодняшний день в данной области наблюдается необходимость в разработке программных комплексов, которые будут реализовывать математическую модель гидроочистки.

Данный проект поспособствует ускоренному восстановлению высочайшего статуса инженерных решений и позволит внедрить конкурентоспособные инновационные технологии.

#### **4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Целевым рынком данного программного продукта являются нефтеперерабатывающие заводы России, на которых имеется установка гидроочистки дизельного топлива.

Поскольку количество НПЗ в России велико необходимо провести сегментацию и понять, каким именно предприятиям данная разработка будет наиболее необходима и доступна.

Критериями сегментирования в данном случае будут являться: месторасположение и ассортимент выпускаемой продукции.

	Бензин	Дизельное топливо	Авиационное топливо
Омский НПЗ			
Ангарская НХК			
Ачинский НПЗ			
Томский НПЗ			

Рисунок 19 - Карта сегментирования рынка разработок в области математического моделирования гидроочистки дизельного топлива

Из рисунка видно, что Ангарская НХК не занимается выпуском дизельного топлива, соответственно, данное предприятие не нуждается в разработанном программном продукте. Омский, Томский и Ачинский НПЗ занимаются выпуском дизельного топлива, по этой причине данная разработка будет интересна для данных предприятий.

#### 4.1.2 Диаграмма Исикавы

С целью установления причинно-следственных связей, возникающих в ходе выполнения моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива сформирована диаграмма Исикава. Основными факторами, влияющими на объект исследования, являются методы, оборудование и исполнитель.

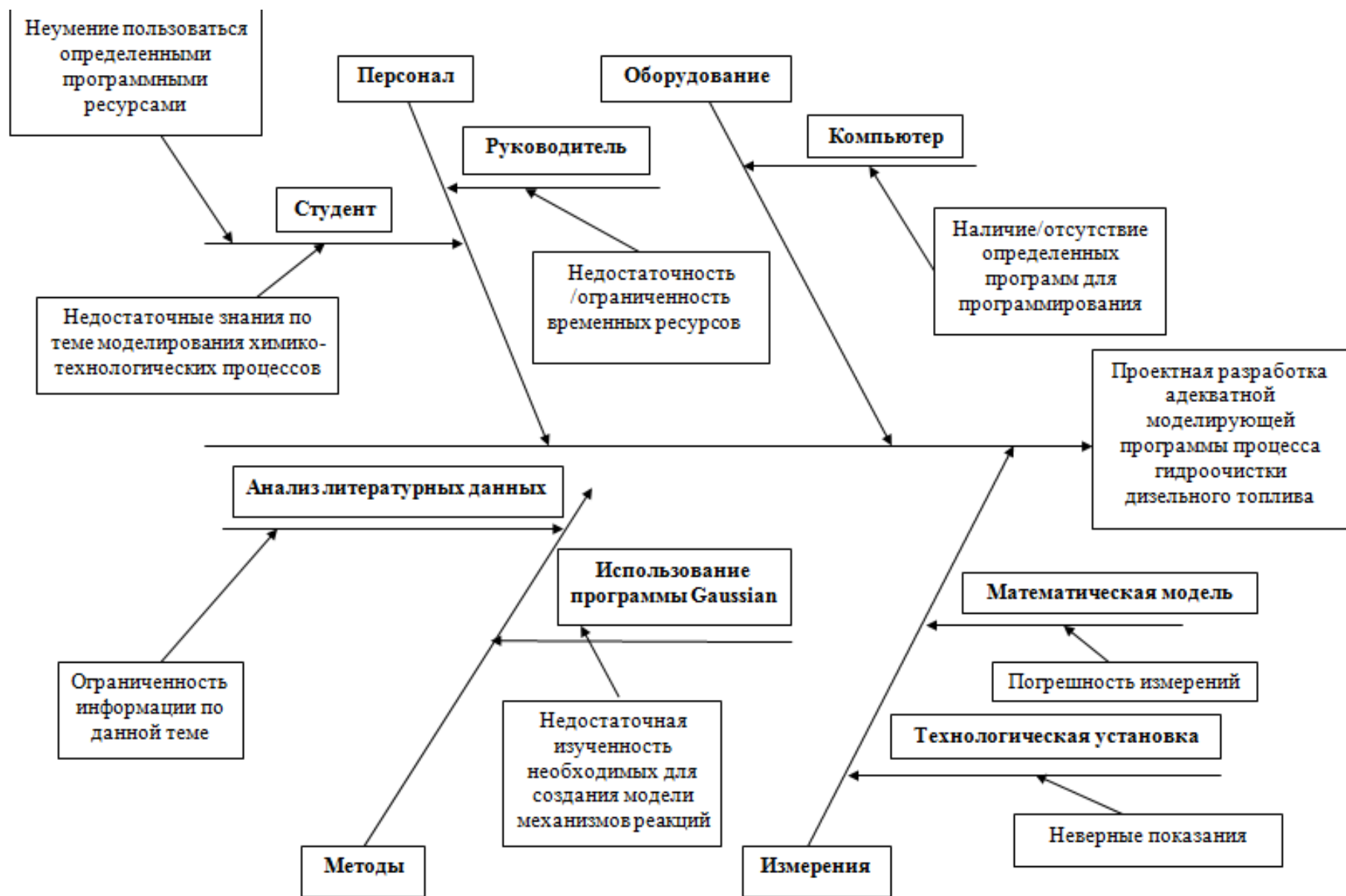


Рисунок 20 - Причинно-следственная диаграмма

### 4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения), данные представлены в таблице 16 [55].

Таблица 16 - Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	2
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	51	49



По сумме баллов проект и знания разработчика обладают перспективностью выше среднего уровня. Это говорит о том, что проект достаточно проработан и готов к коммерциализации при условии проработки его слабых сторон.

#### **4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Для обеспечения коммерческой отдачи от реализации проекта возможно применение таких методов коммерциализации научных разработок как торговля патентными лицензиями, передача ноу-хау, инжиниринг, франчайзинг, организация собственного предприятия, передача интеллектуальной собственности и т.д.

В качестве метода коммерциализации данной разработки наиболее удобным является *инжиниринг*, который, в данном случае, реализуется путем заключения договора на осуществление изучения и оптимизации промышленного процесса. Стороной консультантом выступает научно-исследовательская группа научной организации (университет, кафедра). Заказчик представлен в лице производственной организации (завод, фабрика).

Именно инжиниринг будет способствовать успешному продвижению данной разработки, так как он направлен на усовершенствование имеющихся производственных процессов.

#### **4.2 Инициация проекта**

Для определения нового проекта необходимо составление Устава проекта. В рамках магистерской работы предполагается наличие таких критериев, как цели и результаты проекта, заинтересованные стороны и

организационная структура проекта, ограничения, допущения проекта (таблица 17-20).

#### 4.2.1 Цели и результат проекта

Таблица 17 - Заинтересованные стороны проекта

<b>Заинтересованные стороны проекта</b>	<b>Ожидания заинтересованных сторон</b>
Научное объединение кафедры (студенты, преподаватели)	1) Освоение принципиально новой (для научной группы) области исследования и моделирования 2) Коммерческое продвижение проекта 3) Развитие и укрепление связей с отраслью промышленности (производственные компании, заводы) в области совместных научных разработок.
Представители промышленности (компании, заводы)	1) Получение проекта, способствующего оптимизации, энерго-и ресурсосбережению действующего производства. 2) Развитие и укрепление связей с научным объединением (университет, кафедра) в области совместных научных разработок.
Университет, к которому относится научное объединение	Продвижение статуса учебного заведения, повышение научного престижа
Научные объединения сторонние (конкурирующие)	Опасения в связи с появлением конкурентоспособного проекта

Таблица 18 - Цели и результаты проекта

<b>Цели проекта:</b>	Совершенствование существующей математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива путем учета дезактивации катализатора математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива.
<b>Ожидаемые результаты проекта:</b>	- Изучение существующей математической модели, основных закономерностей построения модели, выявление недостатков и достоинств - совершенствование математической модели путем учета дезактивации катализатора - проверка усовершенствованной модели на адекватность расчетов - изучение влияния различных параметров на содержание серы в дизельном топливе с использованием разработанной математической модели.
<b>Критерии приемки результата проекта:</b>	1) Адекватность полученных на модели расчетов относительно действующего промышленного процесса 2) Универсальность 3) Простота использования

	4) Точность получаемых расчетов
<b>Требования к результату проекта:</b>	<b>Требование:</b>
	Полученные результаты должны максимально соответствовать критериям приемки результата проекта, позволять проводить корректировку технологических параметров промышленного процесса.

## 4.2.2 Организационная структура проекта

Таблица 19 - Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час. (за 1 год)
1	Кривцова Н.И., НИ ТПУ, ИШПР, отделение химической инженерии, доцент	Руководитель проекта	Координирование проекта, консультирование по возникающим вопросам, исправление неточностей, утверждение итогового варианта проекта	50
2	Коткова Е.П., НИ ТПУ, ИШПР, отделение химической инженерии, магистрант	Исполнитель по проекту	Сбор и анализ литературных данных, выполнение поставленных задач, получение и анализ результатов, оформление итогового варианта проекта и сопутствующей документации	600
ИТОГО:				650

## 4.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованы в рамках данного проекта [55].

Таблица 20 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/допущения
Бюджет проекта Источник финансирования	Материальная база научной группы (кафедры)
Сроки проекта:	09.2017 - 06.2018
Дата утверждения плана управления проектом	12.02.2018
Дата завершения проекта	7.06.2018

### 4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

#### 4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 21 представлена ИСР по проекту разработки программного продукта.



Рисунок 21 – ИСР разработки программного продукта

#### 4.3.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела необходимо определить ключевые события проекта, определить их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты, информация представлена в таблице 21.

Таблица 21 - Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Определение направления планируемого исследования	09.2017	Задание по научной деятельности
2	Определение темы дипломного проекта	02.2018	Утвержденное задание на магистерскую диссертацию
3	Литературный обзор по теме проекта	02.2018- 03.2018	Литературный обзор в ВКР
4	Постановка цели и задач исследования	03.2018- 04.2018	Раздел цели и задачи в ВКР
5	Разработка плана экспериментальных работ	09.2017- 10.2017	План работ
6	Выполнение экспериментальных работ и их описание	09.2017- 02.2018	Экспериментальная часть ВКР
7	Построение математической модели	10.2017- 02.2018	Экспериментальная часть ВКР
8	Проведение исследований	02.2018- 03.2018	Экспериментальная часть ВКР
9	Обсуждение результатов	03.2018- 04.2018	Экспериментальная часть ВКР
10	Оформление ВКР	04.2018- 05.2018	Готовая магистерская диссертация
11	Предзащита дипломного проекта	05.2018	Отзыв руководителя
12	Защита дипломного проекта	06.2018	Диплом об окончании обучения в магистратуре

### 4.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представлен в таблице 22.

Календарный план представлен в виде диаграммы Ганта на рисунке 22.

Таблица 22 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Выбор направления исследования	5	01.09.2017	06.09.2018	Кривцова Н.И.
2	Подбор и изучение материалов по теме	60	06.09.2017	31.10.2017	Коткова Е.П.
3	Выбор направления исследований	6	01.11.2017	07.11.2017	Коткова Е.П.
4	Календарное планирование работ по теме	8	07.11.2017	15.11.2017	Кривцова Н.И.
5	Сбор и обработка экспериментальных данных	38	15.11.2017	23.12.2017	Коткова Е.П.
6	Построение математической модели	7	23.12.2017	30.12.2017	Коткова Е.П.
7	Анализ степени влияния технологических параметров процесса на работу установки	24	30.13.2017	23.01.2018	Коткова Е.П.
8	Выбор оптимального технологического режима работы установки	12	23.01.2018	04.02.2018	Коткова Е.П.
9	Анализ полученных результатов	21	04.02.2018	25.02.2018	Кривцова Н.И. Коткова Е.П.
10	Оценка эффективности полученных результатов	23	25.02.2018	20.03.2018	Кривцова Н.И. Коткова Е.П.
11	Составление пояснительной записки (эксплуатационно-технической документации)	72	20.03.2018	31.05.2018	Коткова Е.П.
Итого:		276			

№ работ	Вид работ	Исполнители	T кал. дн	Продолжительность выполнения работ																										
				сент.			окт.			нояб.			декаб.			яанв.			февр.			март			апрель			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление и утверждение технического задания	Кривцова Н.И.	5																											
2	Подбор и изучение материалов по теме	Коткова Е.П.	60																											
3	Выбор направления исследований	Коткова Е.П.	6																											
4	Календарное планирование работ	Кривцова Н.И.	8																											
5	Сбор и обработка эксп. данных	Коткова Е.П.	38																											
6	Построения математической модели	Коткова Е.П.	7																											
7	Анализ степени влияния тех. параметров процесса	Коткова Е.П.	24																											
8	Выбор опт-го тех. режима работы установки	Коткова Е.П.	12																											
9	Анализ полученных результатов	Кривцова Н.И. Коткова Е.П.	21																											
10	Оценка эффективности полученных результатов	Кривцова Н.И., Коткова Е.П.	23																											
11	Составление пояснительной записки	Коткова Е.П.	72																											

Кривцова Н.И.

Коткова Е.П.

Рисунок 22 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

#### 4.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 23 [56].

Таблица 23 – Группировка затрат по статьям

Статьи	Сумма, руб.
1. Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	1029,0
2. Оборудование для научных работ и ПО	28600,0
3. Основная заработная плата	24381,2
4. Дополнительная заработная плата	2925,7
5. Отчисления на социальные нужды	5049,0
6. Научные и производственные командировки	2739,7
7. Итого плановая себестоимость	<b>64724,6</b>

#### **Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)**

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Таблица 24 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Тетрадь	2	25,0	50,0
Ручка	3	20,0	60,0
Карандаш	1	20,0	20,0
Картридж для принтера	1	550,0	550,0
Бумага (500 листов)	1	300,0	300,0
Всего за материалы			980,0
Транспортно-заготовительные расходы (5%)			49,0
Итого по статье:			1029,0



## **Специальное оборудование и программное обеспечение для научных (экспериментальных) работ**

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов) и программного обеспечения, необходимого для проведения работ по конкретной теме. Данные затраты приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Расчет затрат на приобретение «Спецоборудования для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1	Компьютер	1	10,0	20,0
2	Принтер	1	7,0	7,0
3	ПО Microsoft Office	1	1,6	1,6
Итого:				28,6

## **Основная заработная плата**

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда). Расчет основной заработной платы приведен в таблице 26.

Таблица 26 – Расчет основной заработной платы

№ п/п	Исполнитель по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс.руб.
1	Руководитель	8	1,19	9,52
2	Магистрант	60	0,36	21,6

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (1)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата;  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (2)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;  $Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (3)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 48 раб.дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (таблица 27).

Таблица 27– Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	104	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни	28	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	171	199

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4)$$

где  $З_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент;

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 28.

Таблица 28 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{б}}$ , руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$ , руб.	$З_{\text{дн}}$ , руб.	$T_{\text{р}}$ , раб.дн.	$З_{\text{осн}}$ , руб.
Руководитель	26 300	-	-	1,3	34 190	2079,4	8	16 635,2
Магистрант	1 900	-	-	1,3	2 470	129,1	60	7746

### **Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала**

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (5)$$

где  $З_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$  – основная заработная плата, руб.

В таблице 29 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 29 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	16 635,2	7746
Дополнительная зарплата (12%)	1 996,2	929,5
Итого по статье $C_{\text{зн}}$	18 631,4	8 765,5

### **Отчисления на социальные нужды**

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (6)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Для основной категории плательщиков страховых взносов на период до 2018 года включительно сохранен тариф страховых взносов в размере 27,1%.

Стипендиальные выплаты студентам и аспирантам не облагаются налогом.

$$C_{\text{внеб}} = 0,271 \cdot 18631,4 = 5049 \text{ руб}$$

Отчисления во внебюджетные фонды составляют 5049 руб.

### Научные и производственные командировки

В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы и составляют  $C_{\text{внеб}} = 0,1 \cdot (18\,631,4 + 8\,765,5) = 2739,7$  руб.

## 4.5 Организационная структура проекта

Наиболее подходящей организационной структурой является проектная организационная структура, представлена на рисунке 23.



Рисунок 23 - Проектная структура проекта

#### 4.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (таблица 30).

Таблица 30 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель проекта	Магистрант
Формирование актуальной проблемы	И	О
Выбор методики решения	С	И
Сбор литературных данных по теме	С	И
Выполнение проекта и проведение расчетов	С	И
Анализ полученных данных	С	И
Структурирование и оформление результатов	С	И

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом: ответственный (О), исполнитель (И), утверждающее лицо (У) и согласующее лицо (С).

#### 4.7 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (7)$$

где  $I_{\phi}^p$  - интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{\max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (8)$$

где  $I_m$  – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го параметра;

$b_i^a, b_i^p$  – бальная оценка  $i$ -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Таблица 31 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1
1. Удобство в эксплуатации	0,1	5	4
2. Простота использования программы	0,1	5	4
3. Адекватность получаемых расчетов	0,3	5	4
4. Чувствительность к изменению состава сырья	0,2	5	3
5. Минимальное значение погрешности расчетов	0,2	4	4
6. Применимость к различным установкам	0,1	3	3
ИТОГО	1	27	22

$$I_m^p = 5*0,1 + 5*0,1 + 5*0,3 + 5*0,2 + 4*0,2 + 3*0,1 = 4,6$$

$$I_m^{a1} = 4*0,1 + 4*0,1 + 4*0,3 + 3*0,2 + 4*0,2 + 3*0,1 = 3,7$$

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{фин}}^p}{I_{\text{фин}}^a} = \frac{4,6}{3,7} = 1,24 \quad (10)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{ср}}$  – сравнительная эффективность проекта.

При сравнении значений эффективности проектов подтвердилось, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

## **5 Производственная безопасность**

### **5.1 Анализ вредных воздействий на рабочем месте**

Данная дипломная работа выполнялась в аудитории 135, расположенной на первом этаже 2-го учебного корпуса ТПУ. Аудитория 135 оборудована 15 ЭВМ, 1 копировальным аппаратом, 1 принтером.

Экспериментальная часть магистерской работы осуществлялась на персональном компьютере (далее ПК) на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления, кондиционирования воздуха. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного. Рабочее место в аудитории представляет собой стол с находящимся на нем монитором и системным блоком ЭВМ и офисный стул. Рабочее место – стационарное, оборудованное компьютером, соответствует требованиям [57].

При работе за персональным компьютером необходимо оценить характеристику информационного взаимодействия человека и персональных электронно-вычислительных машин (далее ПЭВМ), особенности организации рабочего места, условия производственной среды, а именно освещение, микроклимат, уровень шума и вибрации, электромагнитные поля и т. д. Охрана труда при работе за персональным компьютером, регулируются [57,58,59].

**Уровень электромагнитных полей и мягкого рентгеновского излучения.** Одним из наиболее вредных факторов является ЭМП, которое при превышении допустимых уровней оказывает вредное влияние на нервную, иммунную, эндокринную системы человека. Наиболее подвержены влиянию ЭМП кровеносная система, головной мозг, глаза, иммунная и половая системы.

Мощность экспозиционной дозы в соответствии с [57] мягкого рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии от экрана 0,05 м не должна превышать 1 мкЗв/ч (100 мкР/ч). Согласно [59] допустимые уровни ЭМП в диапазоне частот 5Гц-2Гц, создаваемых ПЭВМ на рабочем месте пользователя составляет 25 В/м, плотность магнитного потока – 250 нТл.

**Уровень акустического шума и вибрации.** В соответствии с [60] уровень шума на рабочем месте пользователей ПК не должны превышать значений 50 дБА. В помещениях всех типов образовательных учреждений, в которых используются ПЭВМ, уровень вибрации должен быть ниже допустимых значений в соответствии с [61]. Рабочее место относится к общей вибрации 3 категории, типа В. Значения уровня акустического шума в учебной аудитории не превышают указанных норм.

**Визуальные параметры устройств отображения информации.** Работа на ПК вызывает значительное напряжение функций зрительного аппарата. Продолжительная работа с ПК в диалоговом режиме может привести к снижению концентрации внимания и работоспособности, нарушению сна, ухудшению эмоционального состояния и тд. Допускаемые значения визуальных показателей в соответствии с [57].

Для снижения вредности необходим сбалансированный режим работы с ПК. Расстояние от экрана монитора до глаз пользователя должно быть не меньше 50 см. Конструкция должна предусматривать регулирование яркости и контрастности. Максимальное время работы за компьютером не должно превышать 6 часов за смену [62].

**Освещение на рабочем месте.** Согласно [57,63,64] в компьютерных залах организовано естественное и искусственное освещение. Естественное освещение обеспечивается через оконные проемы с коэффициентом естественного освещения не ниже 1,2% в зонах с устойчивым снежным покровом и не ниже 1,5% на остальной территории.

Размещение рабочего стола: монитор стоит тыльной и боковой сторонами к окнам, а естественный свет падает слева. В помещении



эксплуатации компьютеров искусственное освещение осуществляется системой общего равномерного освещения. Для обеспечения нормативных значений освещенности в помещении проводится чистка стекол оконных проемов и светильников, а также своевременная замена перегоревших ламп.

**Микроклимат на рабочих местах, оборудованных ПЭВМ.** На рабочих местах пользователей ПК должны обеспечиваться оптимальные параметры микроклимата в соответствии с [65]. Согласно этому документу оптимальные характеристики микроклимата представлены в таблице 32. Рассматриваемая работа пользователя ПК относится к категории тяжести работ 1а (работы с интенсивностью энергозатрат до 120 ккал/ч (до 139 Вт), производимые сидя и сопровождающиеся незначительным физическим напряжением).

Таблица 32 – Оптимальные параметры микроклимата

Сезон	Температура воздуха, t, °C	Относительная влажность, %
Холодный и переходный (средне суточная температура меньше 10 °C)	22-24	60-40
Теплый (среднесуточная температура воздуха 10 °C и выше)	21-23	60-40

**Содержание вредных химических веществ.** Содержание вредных химических веществ в воздухе помещений, предназначенных для использования ПЭВМ во всех типах образовательных учреждений, не должно превышать предельно допустимых среднесуточных концентраций для атмосферного воздуха в соответствии с [66].

**Обеспечение электро- и пожарной безопасности на рабочем месте.**

Требования безопасности при эксплуатации электрооборудования регламентируются [67], в соответствии с которым неэлектротехническому персоналу присваивается группа I по электробезопасности.

В соответствии со ст. 26 [68] учебная аудитория, оборудованная компьютером, относится к категории «В». Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной

защиты. Во всех служебных помещениях составлен «План эвакуации людей при пожаре», который регламентирует действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывает места расположения пожарной техники.

Горючими компонентами в помещении являются: строительные материалы для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, изоляция кабелей и другие. Источниками возгорания могут служить электрические схемы от ЭВМ, приборы, дополнительные электроприборы (принтер, сканер, факс и т.д.), устройства электропитания, кондиционирования воздуха, где в результате перегрева, могут возникнуть электрические искры, способные вызвать загорания горючих материалов.

## **5.2 Анализ вредных факторов при адаптации математической модели на производстве**

Основные опасности установки обусловлены особенностями технологического процесса и используемого оборудования, условиями его эксплуатации, нарушениями правил безопасности работающими.

На установке гидроочистки дизельного топлива присутствуют легковоспламеняющиеся вещества. Эти вещества отнесены к вредным, в случае нарушения требований безопасности, они могут вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья человека. Перечень вредных химических веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны, их ПДК и класс опасности приведены в таблице 33 [66].

Таблица 33 - Перечень вредных веществ, выделяемых в воздух рабочей зоны

Наименование сырья, материалов, реагентов изготавливаемой продукции	Наименование вредных веществ	ПДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
Дизельное топливо	Углеводороды	300	4

Сероводород	Сероводород	10	2
Газ углеводородный	Углеводороды	300	4
Катализатор	Пыль катализатора	1	2

В таблице 34 приведено токсикологическое действие вредных веществ, приведенных в таблице 33 [69].

Таблица 34 - Токсикологическое воздействие химических веществ

Вещество	Токсикологическое воздействие
Дизельное топливо	Раздражение слизистой оболочки и кожи человека
Сероводород	При вдыхании, небольшая концентрация может быть причиной головокружения, тошноты, головной боли. При более высокой концентрации – комы, судорог, отека легких, летального исхода. При однократном вдыхании высокой концентрации наступает мгновенная смерть
Газ углеводородный	Малотоксичен. Пропан и этан обладают слабым наркотическим эффектом. Бутан в высоких концентрациях вызывает галлюцинации, удушье, сердечную аритмию
Пыль катализаторная	Вызывает раздражение слизистых оболочек, отек легких, поражение дыхательных путей. Металлы в составе катализатора могут накапливаться в организме.

**Механические опасности.** Множество элементов установки гидроочистки содержат механические движущиеся части. С целью предотвращения травм, получаемых от движущихся механических частей, следует проводить постоянный контроль наличия и надежности крепления ограждений (кожухов) вращающихся частей оборудования, соблюдать правила техники безопасности.

**Термические опасности.** В ходе процесса гидроочистки газосырьевая смесь подвергается нагреву до температур, не менее 340 °С. В аппаратах проходят процессы с веществами в газообразном состоянии при высоких температурах и давлениях. Присутствие на установке аппаратов и трубопроводов с высокой температурой создает опасность термических ожогов. С целью предотвращения возникновения ожогов необходимо производить контроль безупречности состояния тепловой изоляции, использования предусмотренной спец. одежды, соблюдения правил техники безопасности.

**Электробезопасность.** При движении диэлектрических продуктов, таких как газ, жидкости, нефтепродукты по стальным трубопроводам и

аппаратам создаются условия, способствующие возникновению зарядов статического электричества на установке. Во взрывоопасных производствах искровые разряды статического электричества вызывают взрывы или пожары, могут повлечь за собой аварии и несчастные случаи.

Заземление аппарата, емкости, трубопровода, вентиляционного короба, кожуха термоизоляции аппарата и трубопровода, является одним из способов борьбы со статическим электричеством [70]. Заземление осуществляется подключением аппаратов, трубопроводов, машин двумя или несколькими отводами к общему контуру заземления. Металлические кожухи термоизоляции трубопроводов и аппаратов, вентиляционные короба должны иметь непрерывную металлическую связь.

Защита оборудования установки от прямых ударов и вторичных воздействий молний осуществляется устройством молниеприемника на высшей точке аппарата. Защита зданий от воздействия атмосферного электричества обеспечивается металлической сеткой, уложенной под покровный материал и заземленный в нескольких точках [70].

**Пожаровзрывобезопасность.** Потенциальная опасность технологических блоков, где находятся взрывопожароопасные продукты, заключается в возможности разгерметизации аппаратов и трубопроводов, проливе горючих жидких продуктов, выбросе парогазовой, взрывоопасной среды.

Для устранения возможности пожара приняты следующие меры: эксплуатация только исправного оборудования; периодический инструктаж по пожарной безопасности; наличие ответственного за пожарную безопасность помещения; отключение электрооборудования, освещения и электропитания по окончании работ; курение в строго отведенном месте; содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для своевременной ликвидации очагов возможных загораний применяются первичные средства пожаротушения, в соответствии с [71].

Средства пожаротушения и противопожарный инвентарь должен быть в исправном состоянии и окрашен в красный цвет.

### **5.3 Экологическая безопасность**

#### **5.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду**

При математическом моделировании невозможно учесть влияние вредных веществ на окружающую среду, поэтому в качестве альтернативы предлагается рассмотреть воздействие на компоненты окружающей среды производственных объектов, в частности установки гидроочистки дизельного топлива.

В процессе эксплуатации установки образуются следующие виды отходов: сточные воды; выбросы в атмосферу; твердые отходы.

#### **5.3.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды**

Основными средствами защиты природной среды от вредных воздействий является применение строгого соблюдения технологического регламента, герметизации оборудования, технологическая дисциплина, применение эффективных уплотнений для насосов и фланцевых соединений.

При перевозке и захоронении отходов необходимо выполнять требования организационного положения «Порядок обращения с отходами».

В зависимости от технологии переработки нефти определяется объем образующихся сточных вод и степень их загрязненности. При авариях, ремонтах аппаратов, оборудования и трубопроводов категорически запрещается сброс в канализацию нефтяных и химических продуктов, не являющиеся сточными водами. При сбросе сточных вод в заводские сети канализации контролируется содержание веществ, которые могут вызывать коррозию материала труб или их засорение. Запрету подвергается сброс в

канализацию шламов с установок. Температура производственных сточных вод, сбрасываемых в канализацию, не должна превышать 40 С. Объемы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу не должны превышать ПДК, установленные для предприятия на текущий период. В таблице 35 приведены образующие в производстве сточные воды и способы их утилизации.

Таблица 35 – Сточные воды и способ их утилизации

Наименование стока	Объем сточных вод (м3/час)	Способ утилизации	Периодичность выбросов	Место сброса	Установленная норма содержания загрязнений в стоках (мг/л)
Вода от мытья полов, промывки лотков и охлаждения сальников насосов	5,0	Направляются на очистные сооружения	Постоянно	В систему промливневой канализации	Содержание нефтепродуктов не более 500 мг/л
Вода от промывки и пропарки аппаратов	10,0		1 раз в 2 года		
Подтоварная вода	1,0		Постоянно		

В таблице 36 приведены отходы и способы их утилизации и переработки [72].

Таблица 36 – Отходы производства

Наименование отхода	Место складирования	Периодичность образования	Способ утилизации
Отработанный катализатор	Выгружается в металлические бочки и отправляется в цех складирования	Не более 1 раза в 5 лет	Направляется на переработку на лицензированное предприятие

## 5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Случаи, которые вызывают нарушение технологического режима и создают угрозу вывода оборудования из строя, а также способны повлечь за собой аварию и угрожают здоровью обслуживающего персонала, квалифицируются как аварийные.

При возникновении аварийной ситуации при работе установки обслуживающий персонал обязан незамедлительно приступить к принятию соответствующих мер, оповестить диспетчера завода и руководство цеха; в случае необходимости вызвать пожарный расчет, газоспасательную службу, скорую помощь.

Ситуации, которые на установке считаются аварийными и действия персонала описаны ниже:

1) При *прекращении подачи сырья* на установке в тройник смешения происходит резкое возрастание температуры в реакторе, что влечет за собой снижение активности катализатора в результате его перегрева.

При падении расхода сырья до 40 м<sup>3</sup>/час от сырьевых насосов срабатывает звуковая и световая сигнализация. Технологический персонал обязан: продублировать остановку сырьевого насоса по блокировке, перекрыть арматуру на сырьевом насосе и на клапанной сборке по расходу сырья в тройник смешения и произвести настройку циркуляции ВСГ по блокам.

2) При *прекращении подачи свежего ВСГ* технологический персонал обязан перекрыть арматуру на щите отдува и на приеме свежего ВСГ. При длительном отсутствии давления на блоках необходимо остановить сырьевые насосы и закрыть выкидные задвижки, вывести установку на отдельную циркуляцию, провести газовую циркуляцию на блоках со снижением температуры и закрыть выход продукта с установки.

3) *Остановка циркуляционного компрессора.* При падении расхода ВСГ на блок до 16 000 нм<sup>3</sup>/час срабатывает звуковая и световая сигнализация. Технологический персонал обязан: перекрыть запорную арматуру на компрессоре и выход с установки, наладить циркуляцию по блокам стабилизации по малому, по возможности поддерживать давление на реакторном блоке.

4) При *прекращении подачи электроэнергии* происходит остановка компрессоров, воздуходувок, насосов, вентиляторов. При отключении

электроэнергии на один ввод срабатывает система автоматического включения резерва. Если АВР не сработала или отключаются оба ввода, технологический персонал обязан: перекрыть запорную арматуру на центральном насосе и компрессорах, установить тумблеры всех электродвигателей в положение «выключено», по возможности поддерживать давление на реакторном блоке.

5) При *разгерметизации аппаратов и трубопроводов*, работающих под давлением технологический персонал обязан: вызвать службы ВГСО, предупредить ВПЧ, сообщить диспетчеру; удалить из опасной зоны всех работающих; остановить сырьевые насосы, центральные компрессоры и блок, где произошла разгерметизация; отсечь задвижками дефектный участок, сбросить давление.

6) При *нарушении в системах канализации* обязанностью старшего оператора является уведомление диспетчера завода и дежурного цеха о принятии мер по предотвращению разлива нефтепродукта, которые содержатся в канализационных стоках.

В случаях аварий и производственных инцидентов обслуживающий персонал должен действовать согласно плану локализации аварийных ситуаций.

## **5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

В 2014 году правительством РФ подписано генеральное соглашение с общероссийскими объединениями профсоюзов и работодателей на 2014-2016 годы [73]. По традиции в данном соглашении затронуты проблемы охраны труда и стратегии их решения. В соглашении говорится о стремлении к совершенствованию нормативной правовой базы и улучшения здоровья работников. Затронута задача по разработке комплекса мер, направленных на экономическое стимулирование технического перевооружения и



модернизацию производства в целях улучшения условий труда. Говорится также о необходимости содействовать развитию системы послесменной реабилитации работников и совершенствовать систему обеспечения работающих современными средствами индивидуальной защиты.

Система управления охраной труда даёт предприятию возможность разработать свою концепцию по охране труда, установить цели охраны труда, организовать трудовые процессы с принятием необходимых мер повышения результативности охраны труда, а также создать социально-ориентированное производство, исключить ущерб в результате аварий, инцидентов и несчастных случаев [74].

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ [75] устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

## **Заключение**

В работе проанализирована ситуация в нефтеперерабатывающей отрасли России в настоящее время. Выявлены ее слабые места и, исходя из этого, выбраны и успешно достигнуты цели и задачи работы. Представлена усовершенствованная математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива, позволяющая получать адекватные расчеты, что позволяет вывести ведение процесса на новый уровень. Найдены термодинамические параметры, протекающих в процессе реакций, составлена схема превращения веществ, учтена потеря активности катализатора.

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» проведен расчет человеческих и материальных ресурсов на выполнение проекта, предложены пути оптимизации рабочего процесса.

В разделе «Социальная ответственность» выявлены вредные факторы и их влияние на человека при разработке проекта, а также при эксплуатации установки. Описаны действия в случаях возникновения ЧС и пути их предотвращения.

### Список публикаций студента

1. Татаурщиков А. А. , Коткова Е. П. Нестационарная модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учётом дезактивации катализатора // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина , Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2 - С. 358-359.

2. Татаурщиков А. А. , Иванчина Э. Д. , Кривцова (Погадаева) Н. И. , Коткова Е. П. Математическое моделирование процесса гидроочистки среднестиллятного сырья в смеси с атмосферным газойлем: Учебное пособие. - Томск: ТПУ, 2017 - 75 с.

3. Коткова Е. П. Исследование влияния технологических параметров промышленной установки гидроочистки Л-24/10 с использованием математической модели // XXVII Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Уфа, 23-28 Апреля 2017. - Уфа: "Издательство "Диалог", 2017 - С. 73.

4. Татаурщиков А. А. , Коткова Е. П. , Иванчина Э. Д. , Кривцова (Погадаева) Н. И. , Занин И. К. Математическое моделирование процесса гидроочистки // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): материалы Всероссийской научной конференции, Самара, 3-5 Ноября 2016. - Самара: СамГТУ, 2016 - С. 255-256.

## Список использованных источников

1. Анализ нефтеперерабатывающей промышленности России. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-269762.html>, свободный.
2. Исследования российского рынка нефтепродуктов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [analyticgroup.ru](http://analyticgroup.ru), свободный.
3. Рынок нефтепродуктов и природного газа в России. Итоги 2015 года. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fuelbroker.ru/>, свободный.
4. Газпром Нефть «Нефтепереработка», [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gazprom-neft.ru/company/business/oil-refining/>, свободный
5. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". // Catal. Today; 2010;153; 1; 1-68.
6. Производство нефтепродуктов [Электронный ресурс] Министерство Энергетики Российской Федерации. Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1213>, свободный.
7. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 4.
8. Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов: Учеб. пособие / В.Г. Власов. – Изд. 4-е, исправл. и дополн. - Самара: СамГТУ, 2009. - 225 с.
9. Томина Н.Н., Агафонов И.А., Пимерзин А.А. Методы очистки топлив и масел. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 178 с.
10. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья: учеб.-метод. пособ. / В.Г. Власов. – Самара, Самарский государственный технический университет, 2010. – 139 с.

11. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти: Учеб. пособие. / Л.И. Заботин. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2014. – 332 с.
12. Технология переработки природных энергоносителей/ Мановян А.К.– М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
13. Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E. Hydrotreating catalysis. Science and technology, (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds) Catalysis - Science and Technology. – Vol. 11. – Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. – 1996. – 310 p.
14. Moses P. G., Hinnemann B., Topsøe H., Nørskov J. K. J. Catal., 2007, v. 248, p. 188—203.
15. Egorova, M.; Prins, R.; “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”. // J. Catal.; 2004; 225; 417-427.
16. Gao Q., Ofosu Th. N. K., Ma Sh., Komvokis V.G., Williams C.T., Segawa K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts // Catalysis Today. –2011. –V.164. –P.538–543.
17. Farag H., Mochida I., Sakanishi K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts // Appl. Catal. –2000. –V.194–195. –P.147–157.
18. Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts // Appl. Catal. –2001. – V.209. – P.237–247.
19. Pawelec B., Fierro J.L.G., Montesinos A., Zepeda T.A. Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways // Appl. Catal. –2008. –V.80. –P.1–14.
20. Sarbak Z. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y— structural properties and HDS activity // Appl. Catal. –2001. –V.216. –P.9–12.

21. Qu L., Prins R. Different active sites in hydrodenitrogenation as determined by the influence of the support and fluorination // *Applied Catalysis A: General*. –2003. –V.250. –P.105–115.

22. Sun M., Bussell M.E., Prins R. The role of fluorine, nickel and full sulfidation in the hydrodenitrogenation of o-toluidine over tungsten-based catalysts prepared from oxy- and thiosalts // *Applied Catalysis A: General*. –2001. –V.216. –P.103–115.

23. Bunch A., Zhang L., Karakas G. Reaction network of indole hydrodenitrogenation over NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2000. –V.190. –P.51–60.

24. Abu I.I., Smith K.J. Hydrodenitrogenation of carbazole over a series of bulk NiMoP catalysts // *Catalysis Today*. –2007. –V.125. –P.248–255.

25. Заботин Л. И. Влияние тиофена и пиридина на закоксовывание алюмоплатинового катализатора / Л. М. Заботин, М. Е. Левинтер // *Нефтепереработка и нефтехимия*. — 1971. — № 8. — С. 5-7.

26. А.В.Зуйков, Е.А.Чернышева, Ю.В.Сидоров. Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов // *Труды нефти и газа имени И.М.Губкина* №2 (267) 2012.

27. Rodriguez-Castellón E., Diaz L., Braos-Garcia P. Nickel-impregnated zirconium-doped mesoporous molecular sieves as catalysts for the hydrogenation and ring-opening of tetralin // *Applied Catalysis A: General*. –2003. –V.240. –P.83–94.

28. Климов, О.В.; Пашигрева, А.В.; Бухтиярова, Г.А.; Кашкин, В.Н.; Носков, А.С.; Полункин, Я.М. "Используемые на российских нефтеперерабатывающих заводах современные катализаторы глубокой гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива по стандартам Евро-3 и Евро-4". // *Катализ в промышленности*; 2008; Спецвыпуск; 6-13.

29. Н. Л. Солодова, А. Р. Нурмухаметова. Катализаторы гидроочистки/ Вестник технологического университета. 2017. Т.20, №10.

30. Томина Н.Н. Закономерности превращения сернистых соединений и ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединений Mo(W). Дисс. ... д.х.н. Самара, СамГТУ, 2009.

31. Никульшин П.А. Роль гетерополисоединений, комплексообразователей и промежуточного углеродного покрытия в повышении активности сульфидных катализаторов гидроочистки. Дисс. ... к.х.н. Москва, ИОХ РАН, 2009.

32. Солманов П.С. Совместная гидроочистка дистиллятов замедленного коксования с дизельной фракцией (вакуумным газойлем) на сульфидных Ni(Co)-Mo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах/Диссертация. к.х.н. Самара, СамГТУ, 2014 .

33. Никульшин П.А. Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей. Дисс. ...д.х.н., Самара, СамГТУ, 2015.

34. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 63 с.

35. Получение экологически чистого дизельного топлива: гидроочистка на катализаторах серии ГКД / Р.Р. Алиев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. - 1997. - №6. - С. 11-13.

36. Tao X., Zhou Y., Wei Q., Yu G., Cui Q., Liu J., Liu T. Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel // Processing Technology. –2014. –V.118. –P.200–207.

37. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. - 264 с.

38. Отечественные технологии и катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Н.Р. Сайфуллин [и др.] // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - №2. - С. 13-15.

39. Овсянников, В.А. Опыт эксплуатации цеолитсодержащих катализаторов гидроочистки / В.А. Овсянников, Н.А. Григорьев, Р.Р. Алиев // Химия и технология топлив и масел. - 1996. - №5. - С. 34-35.
40. Занин, И. К. Оптимизация процесса регенерации катализатора гидроочистки дизельной фракции / И. К. Занин, Э. Д. Иванчина, В. А. Чузлов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2015. — № 6. — С. 13-18.
41. Мейерс Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р. А. Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. -СПб.: ЦОП «Профессия», – 2011. – 944 с.
42. Отечественные установки гидроочистки / А.И. Ёлшин [и др.] // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - №3. - С. 15-17.
43. Томина Н.Н., Агафонов И.А., Пимерзин А.А. Методы очистки топлив и масел. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 178 с.
44. А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, А.Ф. Федоров. Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов: учебное пособие; Томский политехнический университет – 2-е изд., – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 108 с.
45. Анчита Хорхе. Переработка тяжелой нефти: реакторы и моделирование процессов; пер. с англ. под ред. О. Ф. Глаголевой, В. А. Винокурова. - Санкт-Петербург: Профессия, 2015. - 588 с.
46. Жоров, Ю. М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии / Ю. М. Жоров. — Москва : Химия, 1978. - 376 с.
47. Pawelec, B.; Navarro, R.M.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J.L.G. "Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review". // Catal. Sci. Technol.; 2011; 1; 23-42.
48. Татаурщиков А.А., Кривцова Н.И. Разработка и исследование математической модели гидроочистки дизельного топлива // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции им. А. В. Кравцова



«Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья». Томск. 2013. Т. I. С. 170-171.

49. Татаурщиков А.А., Иванчина Э.Д., Кривцова Н.И., Занин И.К. Моделирование кинетики превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки на основе промышленных данных установки ЛГ-24/7//Нефтепереработка и нефтехимия № 7 – 2016.

50. J.H. Kim, X. Ma, C. Song, Y.-K. Lee, S.T. Oyama: Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts // Energy & Fuels, 2005, Vol.19, p. 353-364.

51. Nadezhda Krivtcova , Anton Tataurshikov, Elena Kotkova. Modelling of the kinetics of sulfure compounds in desulfurization processes based on industry data of plant/ Matec Web of Conferences 85, 01028 (2016).

52. J.H. Kim, X. Ma, C. Song, Y.-K. Lee, S.T. Oyama: Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts // Energy & Fuels, 2005, Vol.19, p. 353-364.

53. Будуква С. В. Новый способ восстановления активности нанесенных CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов глубокой гидроочистки после окислительной регенерации / С. В. Будуква, О. В. Климов, А. С. Носков // Катализ в промышленности. – 2015. – № 3. – С. 29-35.

54. Данные мониторинга работы промышленной установки Л-24-10 за период 2013-2016 г.

55. Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: Учебно-методическое пособие. - Томск: ТПУ, 2014 - 51 с.

56. Попова С.Н. Управление проектами. Часть I: учебное пособие / С.Н. Попова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 121 с.

57. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 июня 2003 г. № 118 г. Москва.

58. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (принят ГД ФС РФ 21.12.2001) (ред. от 6.04.2015 г)// СПС Консультант

59. ГОСТ 12.1.002–84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни и требования к проведению контроля на рабочем мест. – введ. 01.01.1986.- М.: Стандартиформ, 2009. – 7 с.

60. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.

61. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. № 40. Москва.

62. Комплекс упражнений на рабочем месте за компьютером [Электронный ресурс] / 1997– 2014 «ЭргоСОЛО». – Режим доступа: [http://ergosolo.ru/reviews/health/office\\_exercises/](http://ergosolo.ru/reviews/health/office_exercises/), свободный. – Загл. С экрана. – Дата обращения 15.05.2016 г.

63. Естественное и искусственное освещение: санитарные нормы и правила СНиП 23-05-95 утверждены Постановлением Минстроя России от 2 августа 1995 г. № 18-78. Москва.

64. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий: санитарные правила и нормы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 6 апреля 2003 г. Москва.

65. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.548-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г., № 21. Москва.

66. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03: утверждены главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003. Москва.

67. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593.

68. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июля 2008 г. №123-ФЗ (ред. от 23.06.2014).

69. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трёх томах. Том III. Неорганические и элементоорганические соединения / Под ред. Н. В. Лазарева и И. Д. Гадаскиной. Л.: Химия, 1977.

70. РД 34.21.122 "Инструкцией по проектированию и устройству молниезащиты зданий и сооружений".

71. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда».

72. Санитарно-эпидемиологическое заключение «Катализатор гидроочистки ГКД-202», №63.01.06.217.П.001271.07.01 от 02.06.2001 г.

73. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы.

74. ГОСТ 12.0.009-2009 «Система управления охраной труда на малых предприятиях. Требования и рекомендации по применению».

75. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда».

## Приложение А

### 1.2 Purpose of the hydrotreating process of diesel fuel

### 1.3 Feedstock and process products. The material balance of the process

### 1.5 Catalysts

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6Б	Коткова Елена Петровна		

Руководитель ВКР \_\_\_\_\_

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		

## **1.2 The purpose of hydrotreating process of diesel fuel**

Hydrotreating is the process of removal of sulfur-, nitrogen-, oxygen-containing compounds, as well as the hydrogenation of olefins in the presence of hydrogen at elevated pressure and moderate temperature. The process allows producing high-quality diesel fuel that meets the requirements of the standard and environmental standards [8]. The process is hydrocatalytic and requires careful selection of a catalyst agent that has high activity and selectivity in hydrodesulfurization reactions, as well as stability throughout the entire operating cycle.

Hydrofining of diesel fractions is carried out in order to increase stability during storage and transportation. This can be achieved by reducing the total and mercaptan sulfur in their composition

Changes in the quality of diesel fractions as a result of the hydrotreating process:

- Reduces the content of sulfur, nitrogen, olefins;
- PAU content can be reduced;
- The acid number decreases;
- Iodine number decreases;
- The content of actual resins is reduced (from  $\approx 40$  to 10);
- Density and refraction coefficient are decreased;
- Decrease  $\text{st}_3$ ;
- The cetane number increases slightly;
- Color is improved [9].

## **1.3 Feedstock and process products. The material balance of the process**

The main feedstock for the hydrotreating process of diesel fractions are straight-run diesel fractions boiling in the range 180-330 ° C, 180-360 ° C and 240-360 ° C.

Diesel fractions from secondary oil processing units together with straight-run feedstock are involved in hydrotreating. Their quantity should not exceed 30% of the total amount of diesel fuel supplied to the unit. A larger content of secondary fractions requires a change in the hardware design of the reactor unit. The secondary feedstock of the plant can be light gasoil of delayed coking, light gasoil of catalytic cracking, delayed coking gasoline and others [10].

There are a number of requirements for the hydrotreating feedstock. In feedstock the moisture content should not exceed 0.02-0.03% (wt.). The increased moisture content affects the strength of the catalyst, increases the intensity of corrosion and disrupts the normal behavior of the stabilization column.

Feedstock should not contain mechanical impurities because getting into the reactor they accumulate on the catalyst, thereby reducing the efficiency of its operation.

In order to avoid the polycondensation of unsaturated and oxygen compounds contained in the feedstock at the expense of latter contact with air oxygen. The supply of hydrotreating facilities with feedstock should be organized by a direct feed scheme or stored in intermediate feedstock parks in tanks under a "cushion" of inert gas. Contact of feedstock with air oxygen can lead to the formation of deposits in the reactor unit (heat exchangers, compressors, reactors).

The unit is supplied with hydrogen-containing gas (HGS) which is necessary for the course of the processes under hydrotreating conditions. HGS is fed in an amount of 0.1 – 2 wt.% of the feedstock. The hydrogen content in the HGS is 85-95%.

The target product of the process is stable hydrogenation product. Its output can reach 97 wt.% but more often at factories the output of hydrotreated diesel fuel reaches 90-95 wt.%.

In the course of the hydrogenolysis reaction by-products are formed: hydrogen sulphide, gasoline-distillate, hydrocarbon gases, water and ammonia. The amount of produced gasoline-distillate should not exceed 3% wt., as it is a by-product. Exceeding its output indicates that the technological parameters are not selected in an optimal way and an adjustment is needed [11]. During the reaction,

hydrogen sulphide is formed; its yield is 0.1-1.5% wt. It would seem that the yield of hydrogen sulphide is insignificant, but this is abundant enough to provide feedstock for sulfur production plants. Hydrocarbon gases obtained in the process are sent to the GFU unit for further separation. It is necessary to include in the calculations the article-losses. Losses on the installation always exist and the main task is to minimize them. The causes of losses can be different: slippage through leaky flange connections, fitting pipe, pumps and other components of the installation. Article losses in factories are no more than 1%, more often 0.5% [12]. The material balance of the hydrotreating unit for diesel fuel is presented in Table 1

Table 1 - Material balance of the installation

Balancesheetitems	% wt.
<b>Coming:</b>	
Dieselfuel	97 - 100
HGS	0.1 - 2
<b>Received:</b>	
Hydrotreated Dieselfuel	90 - 97
hydrocarbon gases	0.1 - 1
gasoline-distillate	0.1 - 3
H <sub>2</sub> S	0.1 – 1.5
Blowingout	0.1-0.3
Losses	0.1 - 1

## 1.5 Catalysts

### 1.5.1 Properties of the catalyst

Hydrotreating is a catalytic process, chemical transformations in the process occur in the presence of a catalystagent. The requirements for the quality of diesel fuel are constantly toughened. A lot of attention is paid to careful selection and search for the most effective catalysts [28].

A number of requirements are imposed on the catalyst. The catalyst must have a certain set of characteristics presented below [10].

**Activity** - the most important characteristic of the catalyst is its ability to accelerate the chemical reaction. Quantitatively, the activity is defined as the difference between the reaction rate under these conditions and the rate of the same reaction without the catalyst. The higher the activity of the catalyst, the greater the rate of chemical reaction is achieved. The activity value is used for the comparative evaluation of catalysts in their selection and for characterizing the quality of the catalyst. Depending on the type of catalysis the activity is usually expressed in terms of the reaction rate per unit concentration, volume or mass of the catalyst. The activity can also be expressed by a decrease in the activation energy with the participation of the catalyst or by the ratio of the rate constant of this reaction in the presence of the catalyst to the rate constant of the same reaction without it.

**Selectivity** is one of the most important properties of the catalyst. It is the ability of the catalyst to selectively accelerate the target reaction in the presence of several side-effects.

**Mechanical strength** characterizes the wear resistance and strength of the catalyst during the entire working cycle.

**The regeneration period and the service life** depend on the way the catalyst is loaded, its type, the conditions of the process, the purity of the feedstock.

**Cost** - an economic indicator, the catalyst should have the desired properties at the lowest cost.

The main properties that a hydrotreating catalyst must have are a high activity to the reactions of C-S bond cleavage, C-N, C-O bonds and saturation of unsaturated hydrocarbons.

### 1.5.2 Chemical composition of catalyst



The properties of the catalyst depend directly on its composition. Modern hydrotreating catalysts are complex compositions that make up the carrier granules on the surface of which active metals are promoted, accelerated by additives [29].

The catalyst has several functions: the carrier performs an acid function is active in cracking and isomerization reactions, metals have hydrogenating-dehydrogenating properties, but they are not resistant to catalytic poisons. The carrier also takes part in the formation of active phases, plays the role of a structural promoter, which creates a certain porosity of the structure necessary for the processing of feedstock.

In industry, hydrotreating of diesel fuels is carried out mainly on alumino-cobalt-molybdenum (Al-Co-Mo, AKM) or alumino-nickel-molybdenum (Al-Ni-Mo, ANM) catalysts [30].

These catalysts are characterized by high efficiency, resistance to catalytic poisons, which ensures a long service life.

The AKM catalyst consists of several components: cobalt oxide (CoO) and molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) deposited on the support – aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This catalyst has a high activity in reactions of saturation of unsaturated hydrocarbons, bond breaking [31].

Domestic Al-Co-Mo catalysts are the catalysts of the brand series AKM, GK, GO; foreign - KF, S, etc.

The active components of the ANM catalyst are nickel oxide and molybdenum trioxide. The same aluminium oxide is used as the support. Separately, these components are less effective than together. Alumino-nickel-molybdenum catalysts are more active with attitude to nitrogenous compounds than alumino-cobalt-molybdenum catalysts, however, they are less stable [32].

Such a catalyst is recommended for the purification of feedstock with a high content of aromatic compounds. Domestic sources of this type are catalysts with the markings of GP, NK, ANM, NKYU, GKD, TC series.

Catalysts are also used as mixed composition - alumino-nickel-cobalt-molybdenum catalysts. When nickel is introduced into Al-Co-Mo catalysts the

activity in the hydrogenolysis reaction of polycyclic compounds as well as compounds containing nitrogen increases.

A small amount of produced alumino-nickel-tungsten catalyst is used in those cases where it is necessary to conduct deep hydrogenation of aromatic and nitrogen-containing compounds.

Recently zeolite-containing catalysts have become very popular. Zeolite-containing alumino-nickel-molybdenum compositions underlie the catalysts of GK-35, GKD-202, GKD-205 and GKD-202P [34].

Zeolites are characterized by increased strength of the grain, which is advantageous to the pressure drop in the catalyst layer.

Besides the main components in the catalyst are added in small amounts, it accelerates additive to enhance their activity. These additives increase the activity of the catalyst, while they themselves are not catalytically active, conventionally they can be called catalysts for the catalyst. Phosphorus oxide ( $P_2O_5$ ), silicon oxide ( $SiO_2$ ), boron oxide ( $B_2O_3$ ) and their acid are used as promoters.

Table 4 shows the compositions of various catalysts and the degree of desulfurization achieved with their use [35].

Table 4 - Composition and degree of desulfurization of various catalysts

Indicators	Catalyst								
Composition, % (wt.)	GKD-202	GO-70H	GP-497	GKD-700	NK-220	Foreign	AKM	GKD-300	GKD-205
NiO			4	3.2	4	4.5		3.4	4.2
CoO	3.5	4.5					3.9		
MoO <sub>3</sub>	9	13	12	10	12	12	11.7	9	12.5
MoO <sub>3</sub> :NiO			3	3.13	3	2.67		2.57	2.98
MoO <sub>3</sub> :CoO	2.57	2.89					3		
The degree of feedstock desulphurization at T=330°C	89	85	86	84.5	85	88	82	90	88

### **1.5.3 Structural characteristics of the catalyst**

The structural parameters of the catalyst include the specific surface area, the effective pore radius and the average grain diameter of the catalyst. Consequently, all structural characteristics describe the shape of the catalyst particle.

The catalysts are of various shapes. For the hydrotreating process suitable catalysts are in the form of irregularly cylindrical granules 4 to 4.5 mm in size. Granules have good hydraulic resistance, which ensures normal operation of the catalyst when the reactor is densely charged.

The bulk weight of the fresh catalyst in the packed layer is 640-740 kg /m<sup>3</sup>.

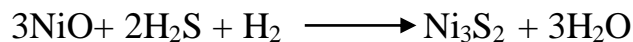
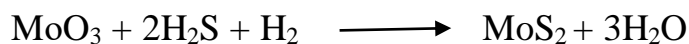
### **1.5.4 The stages of preparation and methods for the regeneration of catalysts**

The main stages in the synthesis of hydrotreating catalysts are the following: preparation of the carrier and impregnation solution, the possible carrier impregnation, drying, calcining and sulphiding.

The process of sulfidation of the catalysts is of greatest interest, since it is at this stage that its activation takes place.

Sulphide catalysts are capable of simultaneously accelerating the hydrodesulfidation and hydrodenitrogenation of sulfur and nitrogen compounds, hydrogenation of olefins and aromatics [7]. Along with this, the sulfide form of catalysts is most resistant to the action of catalytic poisons.

Catalysts in sulphide form are pyrophoric and their storage, loading are associated with the danger of spontaneous combustion. For this reason, catalysts with the active metals are supplied in the oxidized form. The fresh catalyst is in an inactive oxide form, the transfer of oxides of hydrogenating metals to sulphides is carried out directly in the reactors of industrial plants. The purpose of the sulfidation operation is to increase the activity, selectivity and stability of the catalysts by the formation of active centers. The sulfidation reaction proceeds as follows:



Sulphidation is carried out in various ways. One way is to sulfurization of the catalyst with various sulfurizing agents such as elemental sulfur; sulfides and disulphides; hydrogen sulphide; a hydrogen-containing gas circulating off hydrogen sulfide; straight middle distillates [32].

Sulfurization gas containing hydrogen sulphide flows up until a system balance is not established, since the concentration of hydrogen sulfide in the gas is low, sulfurization is shallow. This method consists in the refusal to purify CHGS from hydrogen sulphide in order to have a sufficient amount of it at the reactor inlet. However, the excess content of hydrogen sulphide inhibits the hydrogenolysis reactions of the sulfur compounds of the feedstock. In this way, to use this method it is necessary to select the concentration of hydrogen sulphide in the CHGS at the reactor inlet, which is necessary to maintain the catalyst in sulphide form (usually 0.1% by volume).

The most effective sulphidation occurs when using disulfide.

Figure 5 shows the test data for an alumino-cobalt-molybdenum catalyst, the sulphuration of which was carried out using a variety of sulphurizing agents[38].

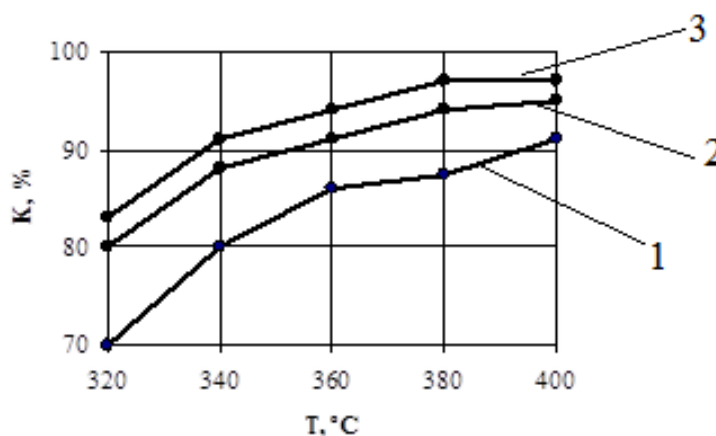


Figure 5 - Dependence conversion diesel fraction with a sulfur content of 1.2% (wt.) of process temperature on the alumino-cobalt-molybdenum-catalyst:

- 1- nonsulfurized catalyst;
- 2 - the catalyst is sulfurized with elemental sulfur;
- 3 - the catalyst is sulfurized with disulfides

As can be seen in Figure 5 the greatest activity is exhibited by the catalyst which was sulfurized with disulfides.

When disulfides are used as a catalyst sulfurizing agent we avoid a large temperature drop over the height of the layer.

Disulfides, as a sulfurizing agent, can be represented by individual compounds, their technical mixtures or oil and condensate fractions in which disulphides predominate.

In the process of catalyst operation sulfur is partly removed under the influence of hydrogen-containing gas. Since the outer layers of the catalyst operate under conditions of hydrogen sulphide deficiency, they are able to reduce the hydrogenating components to metallic form and complete loss of activity (reduction occurs at a lower temperature than hydrogenolysis). As a result, dense crusts of coke deposits form on the upper surface of the catalyst layer.

In most cases, the products of coke formation are removed by burning (regeneration) at a temperature of 550 ° C, after which the catalyst is used again [38].

Burning can be carried out both in a fixed layer, and also in fluidized layer. The content of coke on the catalyst at the outlet from the reactor should be 15 - 18%, and after regeneration 0.2 - 0.3%.

The catalyst activity decreases during operation. A decrease in activity leads to:

- increase in temperature, as a result, the yield of the product decreases, coke and gas formation increases;
- change in the composition of the catalyst. At a temperature of 760 ° C, the active nickel on aluminum oxide is converted into an inactive nickel aluminate, catalyst sintering, reduction of its active surface;
- loss of the active component (at a temperature of about 600 ° C, molybdenum oxide evaporates);
- insufficient rate of desorption of products from the surface of the catalyst with a decrease in the partial pressure of hydrogen

Therefore, it is periodically necessary to regenerate the catalyst, usually once every 1.5-2 years [39]. As a result of regeneration, coke and sulfur are deposited on the catalyst surface and its activity is restored.

The catalyst can be restored several times after which the catalyst "ages" due to the adsorption on its surface of organometallic and other substances that's block the active centers. The catalytic activity is not subject to restoration. The catalyst is changed to a new one.

Regeneration of the catalyst is carried out by oxidative combustion of coke at a temperature of up to 550 ° C. The choice of the method of regeneration (gas-air or steam-air) depends on the composition of the catalyst. Catalysts which contain zeolites can not be subjected to steam-air regeneration as it leads to their amorphization and destruction.

The increase in the service life of the catalyst in industry is achieved by a constant increase in the process temperature as the activity of the catalyst decreases.

In the industry to protect the catalyst layer porcelain balls of different diameters are used. In recent years preliminary catalytic purifier FOR-1 is increasingly used instead of porcelain balls. It is represented by hollow porcelain cylinders measuring 155 mm; its use makes it possible to reduce the deposition of mechanical impurities on the external surface of the catalyst, improves the distribution of the flow of feedstock by volume of the apparatus and also reduces the pressure drop by 20-25%. The replacement of porcelain balls with ensures the stability of the catalyst and increases the inter-regeneration period of its operation.

It is necessary to strive to increase the inter-regeneration life of the catalyst by properly selected technological parameters.